



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA METALÚRGICA**

TESIS DOCTORAL

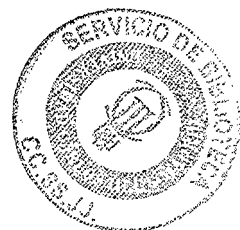
**DEGRADACIÓN DE MATERIALES DE CORDIERITA
EN ATMÓSFERAS DE COMBUSTIÓN**

Autor: Eugenio S. García Granados

Directora: Dra. María Isabel Osendi Miranda

**INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Leganés, 2002



*A mi familia y
a Maite*

Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a la Dra. Maria Isabel Osendi, la oportunidad que me dio para trabajar a su lado y la dedicación que ha tenido para que todo saliese adelante, siempre ayudándome a aprender y facilitando en todo momento mi desarrollo científico.

De igual forma quiero expresar mi agradecimiento a la Dra. Pilar Miranzo, por la confianza depositada en mi y por introducirme en el campo de la conductividad/difusividad térmica, que, aunque duro al principio, me ha reportado muchas satisfacciones.

Maribel y Pilar, aparte del agradecimiento formal, quiero daros las gracias por el cariño que me habéis dado.

Mi especial agradecimiento al Dr. José Manuel Torralba Catedrático del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid por aceptar ser mi tutor

Al Dr. Ángel de Pablos, por la ayuda prestada con todos los equipos. Angelote, no se decir una técnica en la que alguna vez no me hayas tenido que echar una mano.

A Dr. J. R. Gancedo y la Dra. Mercedes Gracia del Instituto de Química Física Rocasolano por su colaboración en los análisis Mössbauer realizados sobre las placas.

Al Profesor Dr. Salvador de Aza por sus comentarios sobre los materiales de cordierita.

Al Profesor Nitin Patdure, Dña. Jie Wu y demás amigos del Departamento de Metalurgia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Materiales de la Universidad de Connecticut, por el trabajo en común y el trato que me dispensaron en la estancia que realicé en dicha Universidad.

Gracias a todas las personas del Instituto de Cerámica y Vidrio que me han ayudado a que esta tesis saliera adelante en especial, Dr. Rafael Martínez, Dra. M^a. Antonia Sainz, Dr. Antonio de Aza, Dra. Sara Serena, Marisa, Enrique, Fernando, Soco, Fernando Agua que junto con Ángel Carvajal y Angelote hemos compartido mucho tiempo con el equipo de difusividad. En general gracias a todo el personal, investigadores del ICV y amigos de Iberoamérica que vinieron a trabajar con nosotros, porque siempre recibí de ellos una buena disposición ante mis peticiones de ayuda.

También quiero agradecer a las personas de la Universidad Carlos III de Madrid que me ayudaron el tiempo que trabaje con ellos, al Dr. Juan Baselga, Catedrático del

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid, por su apoyo en el trabajo que realicé junto a él. En la estancia en la Universidad encontré muchos amigos que me ayudaron en el aspecto científico y humano, especialmente quiero dar las gracias al Dr. Alejandro Várez por sus consejos y su amistad. Gracias también a todos los demás profesores y becarios del área, en todo momento recibí un trato excelente de vuestra parte.

A la Dra. Inés Piérola del Departamento de CC y TT Fisicoquímicas de la UNED y a Dra. Teresa Atvars del Departamento de Fisico-Química de la Universidade Estadual de Campinas (Brasil) por los trabajos en común y por su afecto, y al Dr. Pedro Sosa, con el que compartí muchos buenos momentos en la Universidad.

Gracias a mis amigos y compañeros becarios del ICV, en especial, a los que comenzaron conmigo. Gracias Rafa por haber estado a mi lado en todo momento gracias por las discusiones científicas, el asesoramiento informático (del bursátil hablaremos en el futuro) y tu generosidad al cederme el ordenador que compartimos, para mi uso exclusivo, esto ha ayudado a que pueda finalizar la tesis en su tiempo, gracias también a Janete, Amal, Pilar, Cesar (no voy a perder ni un desayuno más), Sara, Eva, Yolanda, Irene, Maribel, Raquel, Cristina, José Manuel, Marco, os agradezco la ayuda y el apoyo que me habéis dado siempre y los buenos momentos pasados entre párrafo y párrafo. Gracias a todos los demás becarios y técnicos que he tenido la suerte de conocer. Vuestra compañía ha sido esencial para realizar este trabajo.

Gracias a mis amigos de Titulcia, Ciempozuelos y Móstoles por el ánimo que me han dado en todo momento y por su amistad.

A la familia de Maite que, como la mía, ha presenciado todo el proceso de realización de este trabajo, por todas las tardes que he pasado en su casa y por su afecto.

A mi familia que me ha dado la estabilidad y el cariño sin los cuales no hubiese podido dedicarme a la investigación. En vuestras preguntas discretas sobre el desarrollo de mi trabajo estaba todo el amor que necesitaba para continuar hacia delante.

A Maite, has sido, eres y serás mi inspiración e ilusión para realizar cualquier proyecto.

Por último, quiero destacar que este trabajo ha sido financiado por la CE (programa Brite-EURAM III) bajo el contrato N° BR-CT98-0743 (Proyecto LIFEburn) y el proyecto Mcyt MAT99-0168-CE. Los socios que han participado en este proyecto CE han sido N. V. Acotech SA, CATIM, CSIC-ICV, EcoCeramics BV, Eindhoven University of Technology, Gaz de France, Ikerlan, INETI, Italgas, Kantal AB, Morgan Matroc SA, N.V. Nederlandse

Gasunie, Politécnico di Torino, Repsol Petroleo SA y Worgas Bruciatori Srl. En especial quiero mostrar mi agradecimiento a los socios del “cluster” cerámico, Ricardo Marín (Ikerlan), Francesc Gómez, Ernest Olasz y Lluís Ticó (Morgan Matroc) y Rafael Calle, Yolanda Bravo y Miguel Ángel Muñecas (Repsol-YPF) por su colaboración y ayuda.

Resumen

Esta tesis trata del comportamiento de quemadores de gas de cordierita para aplicaciones en calderas de calefacción estancas y modulables.

El estudio desarrollado en esta memoria se ha centrado en un quemador de placa perforada fabricado con un material poroso de cordierita. La cordierita es un silicato de magnesio y aluminio con la fórmula química $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, posee un bajo coeficiente de dilatación térmica y una baja conductividad térmica por lo que es un buen candidato para este tipo de aplicaciones.

En el primer capítulo de la tesis se hará una revisión extensa sobre la cordierita, en el que se explicarán las distintas formas de obtener este material, su estructura, propiedades y las aplicaciones más importantes.

A continuación, se describirá el proceso de combustión que tiene lugar en los quemadores de gas, describiendo los quemadores que hay en el mercado y los distintos materiales que se emplean comercialmente.

En un tercer capítulo, se detallarán completamente las características fisicoquímicas, los aspectos microestructurales y las propiedades mecánicas y térmicas de las placas cerámicas de cordierita utilizadas.

En el cuarto capítulo, se estudiarán los cambios que se producen en los quemadores envejecidos en las cámaras de combustión diseñadas, con la finalidad de encontrar parámetros que evidencien su deterioro.

Por último, se propondrá un mecanismo de degradación para explicar el envejecimiento de los quemadores, sobre la base de los resultados experimentales expuestos en el capítulo anterior.

Abstract

The subject of this thesis is the behaviour of cordierite gas burners for uses in domestic appliances. The burner is a perforated tile ceramic fabricated from porous cordierite.

The cordierite is a magnesium aluminium silicate $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, showing a low thermal expansion coefficient and a low thermal conductivity, both of which are fundamental requirements for this application.

In the first chapter of this manuscript, an extensive revision of cordierite is conducted, focussing on preparation methods, crystal structure, physical properties and more relevant applications.

The process of combustion in a gas burners is then discussed, including a description of the commercial burners currently available on the market and the different materials used in their fabrication.

In the third chapter, the physicochemical properties, the microstructural characteristics and the thermal and mechanical properties of the cordierite ported tile burners are examined.

The changes that occur to the burners that have been aged in combustion chambers are studied in the fourth chapter, with the aim of delimiting parameters that indicate deterioration.

Finally, a degradation mechanism based on the results of the previous chapter that explains the effects of ageing in cordierite burners will be described.



Introducción	i
Capítulo 1. Materiales de Cordierita	
1.1 Introducción	1
1.2 Estructura y Propiedades	2
1.3 Síntesis de Cordierita y Aplicaciones	8
1.4 Materiales Compuestos de Cordierita	17
1.5 Conformado de los Materiales de Cordierita	18
1.6 Referencias	22
Capítulo 2. Quemadores de Gas Cerámicos	
2.1 Introducción	35
2.2 Tipos de Quemadores Cerámicos	38
2.2.1 Materiales Utilizados en los Quemadores Cerámicos	40
2.2.2 Formas Principales de los Quemadores Cerámicos y Procedimientos de Fabricación	43
2.3 Combustión en los Quemadores Cerámicos	50
2.3.1 Química de la Combustión	53
2.3.2 Modos de Combustión en los Quemadores Cerámicos	54
2.4 Degradación de los Quemadores Cerámicos	59
2.5 Referencias	64
Capítulo 3. Caracterización de las Placas	
3.1 Introducción	71
3.2 Procesado Industrial de las Placas	71
3.3 Evolución de las Fases	72
3.4 Caracterización de las Placas Originales	77
3.5 Composición Química y de Fases	82

3.6 Propiedades Mecánicas	88
3.6.1 Módulo Elástico	88
3.6.2 Tensión de Fractura	89
3.7 Propiedades Térmicas	93
3.7.1 Microscopía Óptica de Calefacción	93
3.7.2 Coeficiente de Expansión Térmica	95
3.7.3 Emisividad	98
3.7.4 Conductividad Térmica	99
3.8. Microestructura	105
3.9. Referencias	111

Capítulo 4. Estudio de las Placas Envejecidas en las Cámaras de Combustión

4.1 Introducción	117
4.2 Ensayos Realizados en las Cámaras de Combustión	117
4.3 Examen Visual de las Placas Envejecidas	121
4.4 Espectroscopía Mössbauer	122
4.5 Cambio de Fases Detectado en las Placas	126
4.6 Evolución de las Microestructuras	130
4.7 Desplazamiento de la Composición	140
4.8 Propiedades Mecánicas	141
4.8.1 Módulo Elástico	141
4.8.2 Tensión de Fractura	143
4.9 Referencias	148

Capítulo 5. Mecanismos de Degradación

5.1 Introducción	151
5.2 Corrosión por Gases Calientes de Materiales Cerámicos	151

5.3 Mecanismos de Degradación de los Quemadores Cerámicos	
de Cordierita	157
5.3.1 Cálculos Termodinámicos	157
5.3.2 Espectroscopía Mössbauer en Placas Tratadas	167
5.4. Referencias	171
Conclusiones	177
Trabajo Futuro	181

Introducción

En la actualidad, el empleo de gas natural como fuente de energía doméstica está cada vez más extendido en Europa, debido a las indudables ventajas que aporta como son la mayor limpieza y el menor coste. En los sistemas de modernos de calefacción, se persigue el máximo ajuste entre la demanda real de calor y la capacidad térmica de la caldera. La forma de conseguirlo es bien mediante sucesivos encendidos y apagados del quemador o bien, de forma más racional, mediante la modulación de la carga térmica según las necesidades puntuales. Con los sistemas modulados se consigue una mejora en la eficiencia térmica y, además, se reducen las emisiones contaminantes (principalmente CO y NO_x). Uno de los principales motivos que impiden el desarrollo de equipos de gas domésticos completamente modulados es la dificultad que entraña el desarrollo de un quemador radiante, debido a las severas condiciones de funcionamiento (altas temperaturas superficiales, fuertes gradientes térmicos, miles de ciclos frío/caliente y atmósferas potencialmente corrosivas). En definitiva, la vida útil del quemador está determinada y limitada por el comportamiento del material del quemador en estas condiciones de trabajo. Como consecuencia, el desarrollo de quemadores, tanto para el caso particular de sistemas de calefacción como en aplicaciones industriales, es fundamentalmente un problema de materiales, en el que se intenta encontrar el material adecuado, conocer su comportamiento y finalmente predecir su vida útil.

Existen distintos tipos de materiales metálicos y cerámicos que cumplen con las estrictas condiciones requeridas para ser empleados en quemadores, aunque, su comportamiento a tiempos largos y en condiciones radiantes no se conoce plenamente. Esta memoria aborda este problema en materiales con base cordierita desarrollados de forma industrial. Si bien este material es sobradamente conocido, y se utiliza con éxito en otras aplicaciones industriales como son soportes de catalizadores, filtros, sustratos, etc, su

comportamiento como quemador radiante es bastante desconocido desde sendos puntos de vista, científico y tecnológico.

El objetivo básico de la presente memoria ha sido determinar el comportamiento de varios materiales de cordierita funcionando durante largos tiempos en condiciones radiantes de combustión, observar qué cambios se producían en la estructura del material, intentar cuantificarlos con algún parámetro adecuado y dar una explicación a los procesos de degradación que experimentaba el material.

Esta tesis se ha realizado dentro de un proyecto europeo BRITE-EURAM denominado *Lifeburn*, cuyo propósito general era el desarrollo de una herramienta de diseño para determinar la vida útil de distintos tipos de quemadores de gas (metálicos y cerámicos) en calderas de gas domésticas.

Capítulo 1

Materiales de Cordierita

1.1 Introducción

La cordierita es un silicato de aluminio y magnesio de fórmula $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, que recibe su nombre del ingeniero de minas y geólogo francés P.L.A. Cordier (1777-1861). Otros nombres por los que se conoce este mineral son iolita, zafiro de agua y piedra de los vikingos, ya que, en algunas de sus sagas se habla de la piedra solar, que eran discos de este mineral que los vikingos utilizaban para orientarse en sus viajes marítimos.

La cordierita como mineral es principalmente un producto del metamorfismo de contacto y regional, muy común en rocas arcillosas, formándose en una etapa temprana del proceso metamórfico, principalmente a expensas de la clorita, y suele estar asociada a aluminosilicatos y la biotita según la reacción:



En una primera etapa, la cordierita forma cristales ovoides agrupados, pobremente definidos y, frecuentemente, con inclusiones del sedimento original recrystalizado. También, son comunes las amalgamas de cordierita-granate-ortopiroxeno-cuarzo o de cordierita-granate-silimanita-cuarzo. Otras fases con las que aparece típicamente asociada son la safirina, la espinela y el feldespato. Además, se puede encontrar en algunas rocas ígneas.

Los yacimientos de cordierita son escasos, solo existen yacimientos relativamente importantes en Alemania (Baviera), Finlandia (Orijärvi), Groenlandia y Madagascar (1-3) y otros, de menor pureza, en Australia (Victoria) (4) y Suecia (Garlerburg) (5). Como gema

procede en su mayoría de Shri Lanka (6). En los Estados Unidos de Norteamérica se halla principalmente en Connecticut, Idaho, New Hampshire y Wyoming (1,2). En Escocia se han descrito cordieritas en Aberdeenshire y Angus (7), y dentro de España, se ha mencionado su existencia en el Cabo de Gata (Almería) (6).

Las cordieritas naturales suelen tener inclusiones de hierro en su estructura en sus dos estados de oxidación. El Fe^{2+} puede sustituir al Mg^{2+} dando cordieritas como la de Angus con un 12,04% en peso de FeO , y por otro lado, el Fe^{3+} puede ocupar las posiciones del aluminio. Su presencia en la estructura hace que este tipo de cordieritas sean inutilizable industrialmente, sobre todo cuando el color, las propiedades eléctricas o mecánicas son de importancia. Por otra parte, las materias primas cordieríticas pueden contener agua acomodada en su estructura, hasta 0,4-0,5 mol por fórmula unidad como en la cordierita de Madagascar, además, también se encuentra CO_2 en una cantidad de 0,1 mol (8) por fórmula unidad, junto con pequeñas cantidades de Na alojado en los canales de la estructura (9).

1.2 Estructura y Propiedades

La estructura está formada por tetraedros de (SiO_4) y (AlO_4) que forman anillos de seis o cuatro unidades. En la Figura 1 se puede ver una proyección de la estructura de la cordierita según la dirección (001). Los seis tetraedros que forman el anillo de seis unidades están designados por T2 (de color azul en la Figura 1) y los tetraedros que enlazan lateral y verticalmente los anillos de seis miembros, se denominan T1 (de color rojo en la Figura 1). Además hay una posición catiónica en coordinación octaédrica ocupada por iones de Mg (de color verde en la Figura 1) y, a veces, por Fe que enlaza los anillos.

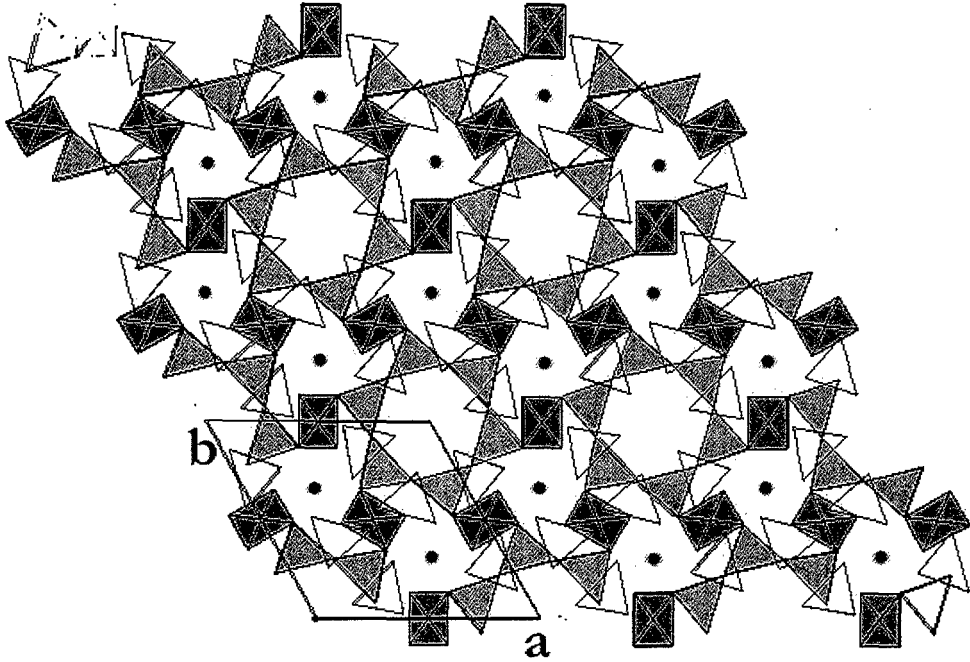


Fig. 1: Estructura de anillos de la cordierita. En color azul están representados los tetraedros T2 de Al/Si, en color rojo los tetraedros T1 de Al/Si y en color verde los cationes de Mg en las posiciones octaédricas

Por su estructura de anillos, la cordierita puede considerarse dentro del grupo de los *ciclosilicatos*, pero como componen una red tridimensional de anillos apilados y rotados 30° respecto a la línea paralela al eje c que une sus centros, se puede decir que, estrictamente, la cordierita pertenece al grupo de los *tectosilicatos* (Figura 2). El apilamiento de los anillos produce grandes canales a lo largo de la dirección c , con un diámetro de $5,6 \text{ \AA}$, y pueden estar ocupados por moléculas de H_2O , gases como el CO_2 (10) o metales alcalinos (Na, K o Cs). El máximo contenido en H_2O encontrado en las cordieritas naturales es del 2,8 % en peso, lo que significa alrededor de una molécula por fórmula unidad.

El grado de ordenamiento de los iones Si y Al en coordinación tetraédrica está relacionado con el tipo de estructura cristalina de la cordierita. Cuando hay un desorden total la estructura es de tipo hexagonal, aunque este desorden no es aleatorio, ya que los cationes Al van a ocupar, preferentemente, los sitios T1. Cuando los tetraedros de Al y Si se alternan en todas las direcciones espaciales, la estructura se transforma en ortorrómbica (11).

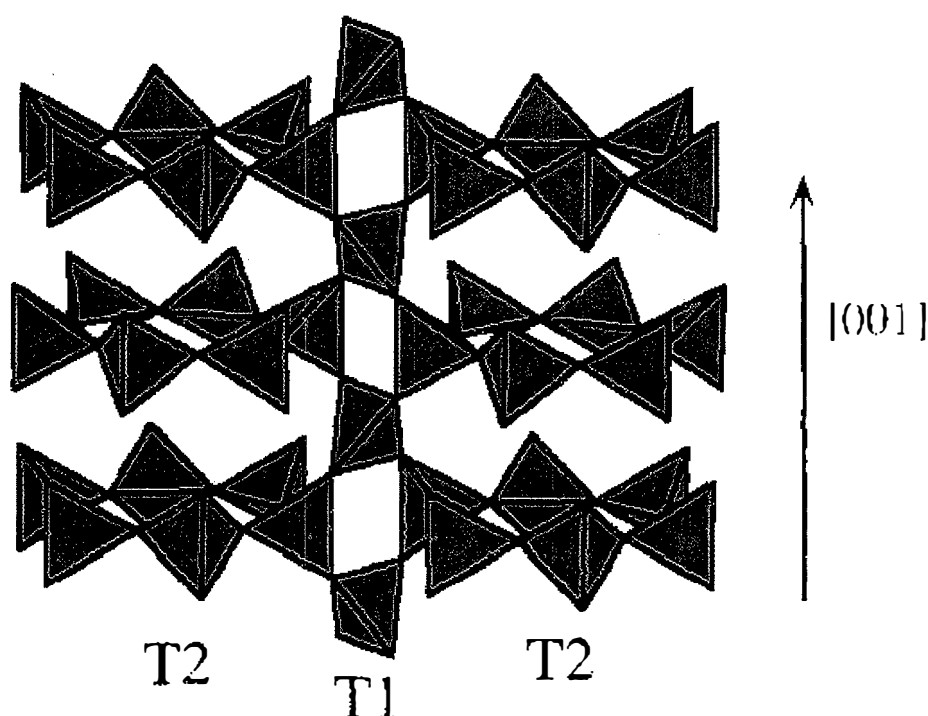


Fig. 2: Vista tridimensional de la estructura de la cordierita en la dirección [001], paralelo al eje c .

La presencia de átomos alcalinos en los canales hexagonales de la cordierita produce un exceso local de carga positiva, que favorece el enriquecimiento en cationes de menor carga, esto es, Al^{3+} de los tetraedros más cercanos (T2) y, por lo tanto, un enriquecimiento de las posiciones tetraédricas T1 en Si^{4+} . Esta situación dificulta el ordenamiento espacial de los átomos Al/Si en los sitios tetraédricos inhibiendo la formación de la estructura ortorrómbica ordenada. Cuando los átomos alcalinos son de Cs, estos se sitúan a mitad de camino entre dos anillos, en el canal, dificultando cualquier modificación estructural (12-16).

Hay dos formas distintas de clasificar los materiales de cordierita. Algunos autores (17,18) proponen la existencia de tres tipos de cordieritas según su estructura; la α -cordierita que es hexagonal con grupo espacial $P6/mcc$ (18) e isoestructural con el berilio es la forma estable a alta temperatura, la β -cordierita, ortorrómbica con grupo espacial $Cccm$ (19), estable a baja temperatura y es la forma más común en las cordieritas naturales, y una forma metaestable de baja temperatura, llamada μ -cordierita. Otros autores (20) consideran los diversos tipos de cordierita como pertenecientes a una serie estructural completa entre una forma hexagonal, estable entre 1440 y 1460°C, y una forma ortorrómbica, estable por debajo de 1130°, o cordierita subdistorsional. Cuando el grado de distorsión es máximo se denomina

cordierita perdistorsional A la forma hexagonal también se la denomina indialita por encontrarse minerales de esta estructura en una mina de Bocaro (India).

La manera de asignar una posición dentro de la serie distorsional se basa en analizar la forma del pico [211] del diagrama de difracción de rayos X, que es único para la forma hexagonal o indialita y se desdobra en el caso de estructuras distorsionadas, como se aprecia en la Figura 3. Se puede definir el índice de distorsión, que refleja la distorsión de la red y el alejamiento de la estructura hexagonal, como:

$$\Delta = 2\theta_D \frac{2\theta_A + 2\theta_B}{2}$$

donde, $2\theta_A$, $2\theta_B$ y $2\theta_D$ indican los ángulos de difracción, en grados, de los picos A [511], B [421] y D [131] respectivamente.

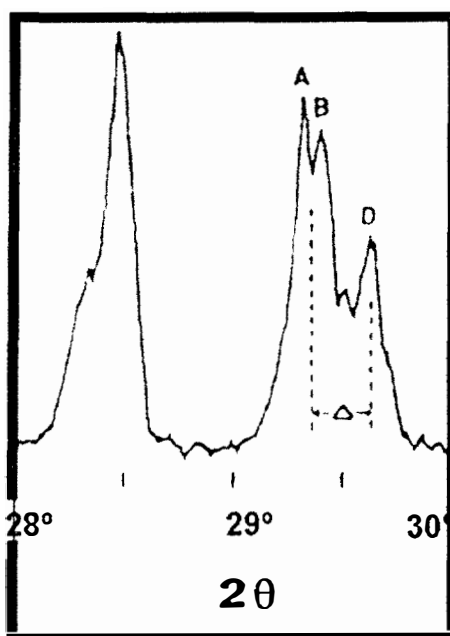


Fig. 3: Picos de difracción de cordierita distorsionada.

Posteriormente, Kim y col. (21) propusieron la medida de las intensidades relativas de los picos [211], [100] y [202] para el estudio de la transformación polimórfica de la cordierita. Las formas α y β , mencionadas anteriormente, se corresponderían pues con la indialita y la cordierita subdistorsional, respectivamente; mientras que con esta clasificación, la naturaleza de la forma μ no quedaría definida.

Aza y col. (22) concluyen que es casi imposible determinar de antemano la fase cristalográfica de cordierita que se obtiene en los procesos industriales, ya que, la relación entre las fases depende tanto de los tiempos como de las temperaturas del proceso.

La transformación de la forma hexagonal a la ortorrómbica es precedida por la aparición de un ordenamiento estructural de corto alcance de los tetraedros (SiO₄) y (AlO₄). Esta transformación es muy lenta por debajo de 1100°C: después de 200 h a 1100°C, es aún hexagonal con las primeras evidencias de la estructura ordenada (23). A 1400°C, la transformación a la forma ortorrómbica ordenada es completa después de 100 h.

La forma hexagonal, de alta temperatura, se puede obtener mediante la reacción en estado sólido de las materias primas apropiadas en el rango de temperaturas de 1300° a 1460°C. También se puede producir a temperaturas del orden de 1000°C (17) por desvitrificación de un fundido. Si la desvitrificación se produce a una temperatura entre 800° y 900°C, o bien, se sinterizan a esa misma temperatura materias primas, molidas previamente a tamaños de partícula submicrónicos (24-31), se produce la forma metaestable μ -cordierita. Con la temperatura, las formas β y μ revierten a la forma α en el rango de 830° a 1050°C; en este último caso, se produce un gran aumento de volumen.

Los parámetros estructurales más significativos de cada fase están reflejados en la Tabla I.

Tabla I: Datos estructurales de polimorfos de cordierita.

Fase	Sistema Cristalino	Parámetros Reticulares (Å)	Grupo Espacial
α (Indialita)	Hexagonal	a=9,77 c=9,352	P6/mcc
β	Ortorrómbica	a=9,721 b=17,062 c=9,339	Cccm
μ	Hexagonal	a=5,2 c=5,345	P6 ₂ 22

Las propiedades más significativas de la cordierita son su bajo coeficiente de dilatación, que puede variar desde 0,5·10⁻⁶ °C⁻¹ hasta 5·10⁻⁶ °C⁻¹ (intervalo 20-200 °C); la baja conductividad térmica,≈ 2,5 W/mK; una constante dieléctrica de ≈5 que puede considerarse alta, y además, tiene una baja tangente de pérdidas. La estabilidad mecánica y química son también propiedades importantes de este compuesto.

Estas propiedades hacen de la cordierita un material de gran interés industrial porque, además, la temperatura de procesado es relativamente baja comparada con otras cerámicas técnicas; se pueden obtener cuerpos cerámicos de cordierita a 1300 °C y, si es en forma de vitrocerámico, a 950 °C, lo que significa reducciones en el coste del proceso de fabricación.

Existen diversos estudios sobre los mecanismos que producen la baja dilatación térmica de la cordierita y que explican su alta anisotropía (23,32-37). De hecho, el coeficiente de dilatación es positivo en las direcciones a y b , y negativo en la dirección c (Figura 4).

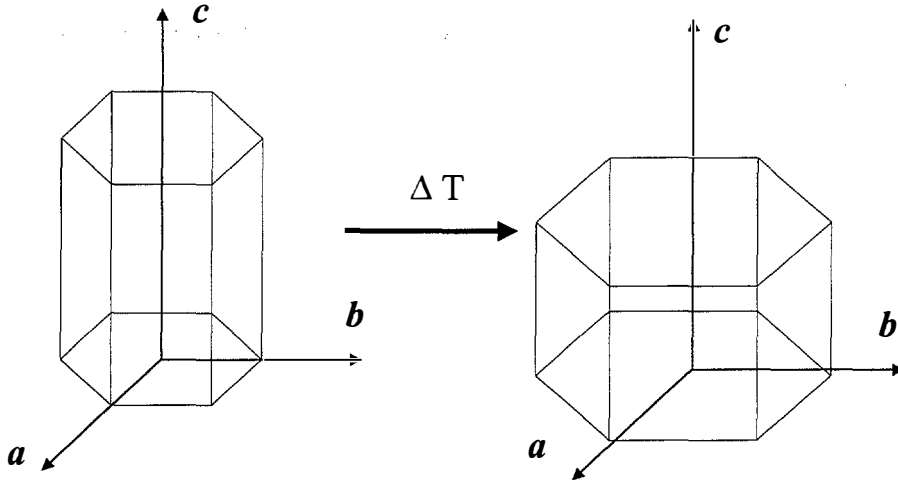


Fig. 4: Dibujo del cristal hexagonal de cordierita mostrando la diferencia en la dilatación de sus distintos ejes al aumentar la temperatura (no a escala).

El coeficiente de dilatación térmica según los ejes a y b es de $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ y según el eje c es $-1,1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, lo que da como resultado un coeficiente de dilatación medio de $1,57 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. El distinto comportamiento según los ejes cristalográficos está basado en la estructura íntima de la cordierita. En la Figura 5, se representa una proyección de la estructura de la cordierita según el eje cristalográfico c , con los tetraedros T1 y T2 junto con las posiciones octaédricas de los cationes Mg (M). La expansión positiva del eje a o b resulta de la expansión del enlace Mg-O (23) y la distorsión del tetraedro T1 asociada al incremento de la temperatura. La expansión negativa del eje c es el resultado de la distorsión del tetraedro T2, por un lado, y la distorsión acoplada del tetraedro T1 y el octaedro del Mg (T1 y Mg comparten aristas). En este aspecto, la expansión difiere de otros silicatos donde los tetraedros actúan como unidades rígidas.

Otros estudios (32) explican la anisotropía asumiendo que los enlaces Al-O y Si-O son fuertes y no presentan una variación apreciable con la temperatura, mientras que el enlace Mg-O es más débil y presenta un incremento de longitud con la temperatura. Siendo este incremento del enlace Mg-O el que provoca un aumento de los ejes a y b de la celda unidad y el decrecimiento del eje c .

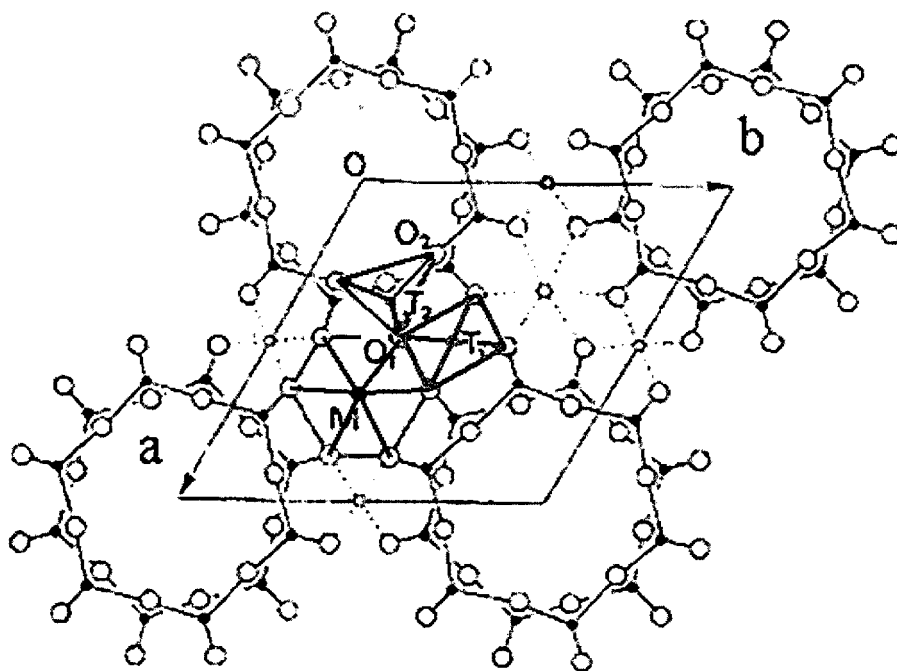


Fig. 5: Proyección de la estructura de la cordierita en la dirección [001].

Esta propiedad se ve afectada tanto por las variaciones de composición (33,34) como por el método de conformado de la pieza. Los cuerpos de cordierita fabricados por extrusión presentan diferente coeficiente de dilatación en las direcciones paralela y perpendicular al eje de extrusión (35,36) debido a la orientación, que se produce por este método de conformado, de los cristales de cordierita.

La escasez de cordieritas naturales de buena calidad para usos industriales ha obligado a sintetizarla a partir de materias primas que contengan los componentes necesarios.

1.3 Síntesis de Cordierita y Aplicaciones

La cordierita es uno de los compuestos ternarios del sistema $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ como se muestra en la Figura 6 (38).

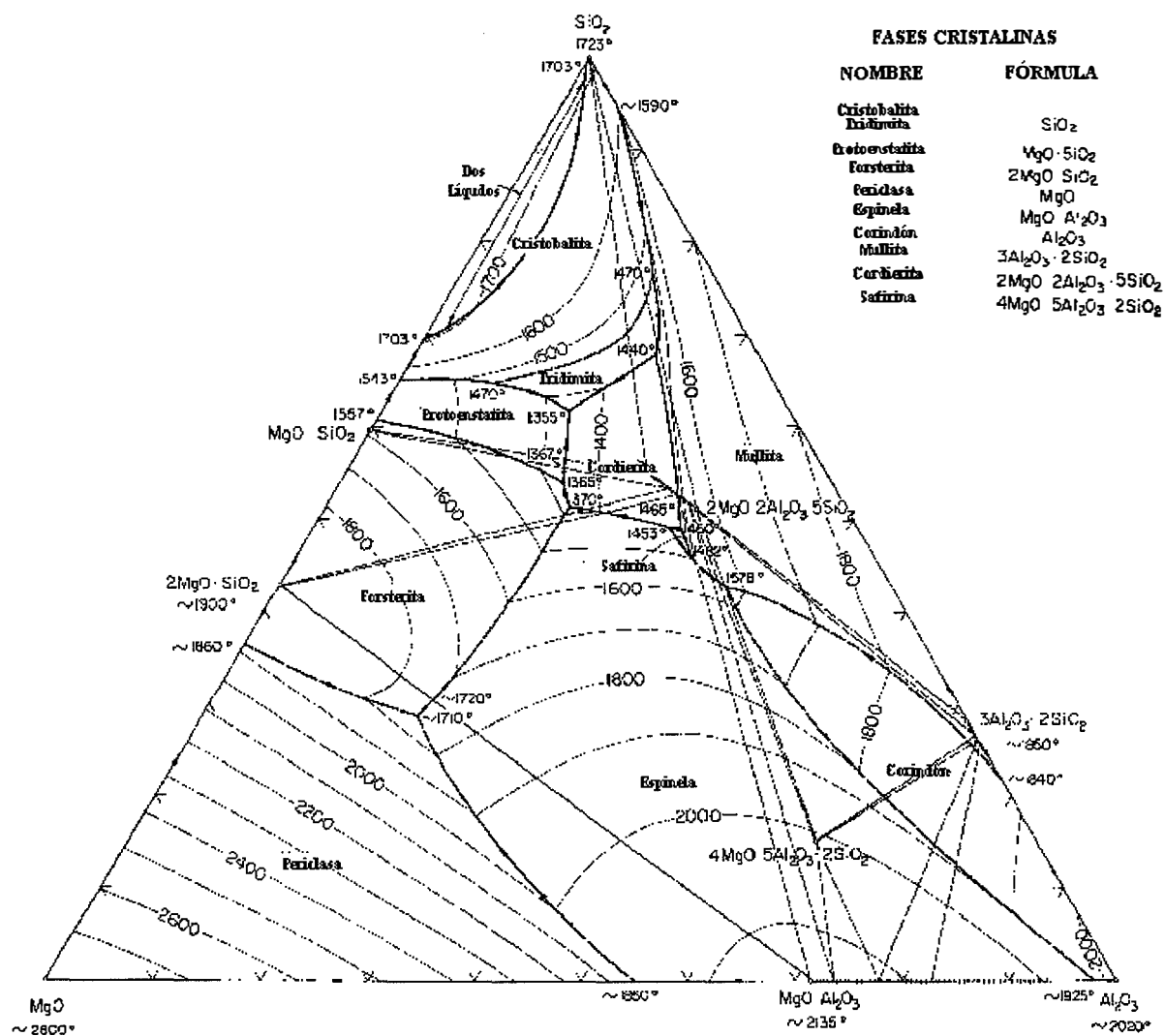


Fig. 6: Diagrama de equilibrio de fases del sistema MgO-Al₂O₃-SiO₂ (38).

Funde incongruentemente a 1465°C dando mullita y un líquido, con una temperatura de liquidus de 1523°C. El campo de estabilidad de la cordierita está rodeado por seis puntos invariantes, cuyas temperaturas son las siguientes:

Temperatura	Tipo	Fases
1355°C	Eutético	Protoenstatita-tridimita-cordierita
1440°C	Peritético	Tridimita-mullita-cordierita
1460°C	Peritético	Mullita-safirina-cordierita
1453°C	Peritético	Safirina-espinela-cordierita
1370°C	Peritético	Espinela-forsterita-cordierita
1365°C	Eutético	Forsterita-protoenstatita-cordierita

Existe un margen de composiciones posibles que dan lugar a materiales cerámicos de cordierita útiles para usos industriales (22): de 2,6 a 13,8 % en peso de MgO; de 25,5 a 8,8%

en peso de Al_2O_3 ; de 51,4 a 64,9% en peso de SiO_2 . La composición más favorable, que da la proporción estequiométrica $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, es la siguiente: MgO 13,8%, Al_2O_3 34,8%; SiO_2 51,4%, todas las proporciones en peso.

El principal problema en la fabricación de materiales cerámicos de cordierita es el estrecho margen de temperaturas de cocción, por la proximidad de los distintos puntos invariantes antes mencionados. Por lo tanto, pequeñas variaciones o desviaciones respecto a la composición correcta pueden producir fusiones y/o fases no deseadas (39,40). Por otra parte, si la temperatura de cocción es insuficiente, no se logra la formación de cordierita. En la Figura 7 están representados los distintos caminos de enfriamiento de la composición de cordierita estequiométrica y de composiciones que se diferencian levemente de ella.

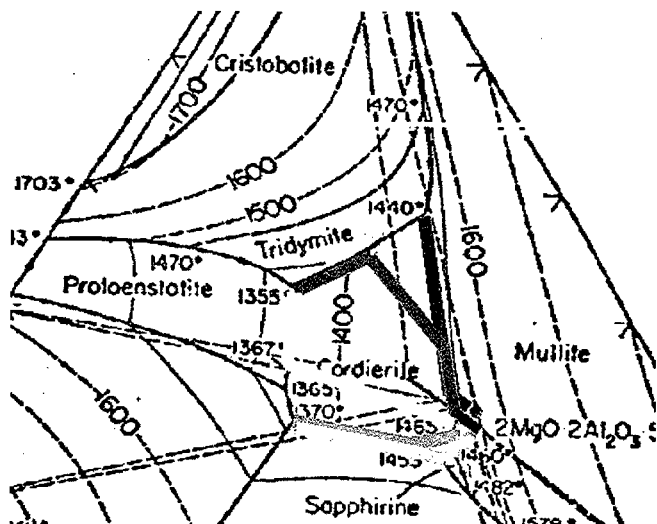


Fig. 7: Caminos de enfriamiento de las composiciones fundidas de pequeñas modificaciones de la composición estequiométrica de la cordierita.

La composición estequiométrica de la cordierita está completamente fundida a 1530°C , y según va disminuyendo la temperatura sigue el camino de enfriamiento representado por la línea azul. El primer sólido en precipitar es la mullita, por estar situada esa composición en el campo primario de formación de este compuesto. Al llegar a la línea común con el campo de cordierita, la mullita y el líquido se consumen precipitando cordierita. La temperatura de formación de cordierita estequiométrica es 1465°C . Cuando se producen pequeñas variaciones de la composición estequiométrica, las temperaturas de líquidus varían, así como los caminos de enfriamiento que siguen cuando se reduce la temperatura.

El fundido de un material con la composición en peso 14% de MgO , 35% de Al_2O_3 y 51% de SiO_2 , sigue el camino de color rojo de la Figura 7. Al estar su composición en el campo primario de formación de mullita, esta será la fase cristalográfica que primero precipitará. La composición del líquido en equilibrio irá aproximándose, según disminuye la

temperatura, a la línea eutéctica binaria que separa los campos de mullita y cordierita. Cuando la composición del líquido llega a esta línea, comienza a precipitar cordierita, para después seguir desplazándose sobre la línea hasta llegar al punto peritético de 1440°C que es donde se para el camino de enfriamiento, después de precipitar SiO₂. El cálculo teórico de fases finales correspondientes a esta composición es 95% de cordierita, 2% de mullita y 3% de sílice en peso.

La línea verde es el camino de enfriamiento que sigue una composición química formada por 14% de MgO, 34% de Al₂O₃ y 52% de SiO₂. Siendo una composición muy similar a la anterior, el camino de enfriamiento termina en el punto eutéctico de 1355°C. La proporción final de fases, en peso, es de 98 % de cordierita, 1% de protoenstatita y 1% de sílice.

El camino de enfriamiento de la composición 15% de MgO, 33% de Al₂O₃ y 52% de SiO₂, está representado por la línea amarilla. El punto eutéctico al que llega es el mismo que para la composición anterior pero esta vez el último recorrido lo hace por la línea eutéctica binaria que separa los campos de cordierita y protoenstatita. La composición final de fases es 96% de cordierita y 4% de protoenstatita.

Otra posible variación de la composición estequiométrica es una composición formada por 15% de MgO, 34% de Al₂O₃ y % 51 de SiO₂. El camino de enfriamiento del líquido de esta composición esta representado en la Figura 7 por la línea de color marrón. Esta composición está completamente fundida a 1507°C y, al ir enfriando, comienza a precipitarse mullita, a continuación precipita cordierita y comienza a descender por la línea eutéctica binaria que separa los campos de formación de las dos fases anteriores, hasta que se consume la mullita. En ese momento, como ocurría con una composición anterior, el camino de enfriamiento del líquido prosigue, atravesando el campo de formación de cordierita hasta llegar a la línea que le separa del campo de formación de la espinela, que en ese momento comienza a precipitar. A continuación, el líquido desciende por la línea que separa los campos de formación de cordierita y espinela, hasta llegar al punto peritético de 1370°C donde termina el camino de enfriamiento precipitándose, previamente, la tercera fase compatible en ese punto, la forsterita. La composición final de fases para esta composición química es 97% de cordierita, 1% de espinela y 2% de forsterita.

Otra composición similar a la anterior, que esta completamente fundida a 1513°C y cuyo camino de enfriamiento termina, también, en el punto peritético de 1370°C, es 15% de MgO, 35% de Al₂O₃ y % 50 de SiO₂, la diferencia más notable es que, el camino de

enfriamiento de un fundido de esa composición, que está representada por la línea naranja en la Figura 7, da lugar, en un momento del enfriamiento, a la precipitación de la fase safirina. Esta fase se consume durante el enfriamiento posterior, quedando una composición de fases final formada por 96% de cordeirita, 2% de espinela y 2% de forsterita.

Por lo tanto, se puede apreciar como pequeñas modificaciones ($\pm 1\%$ en peso) de la composición estequiométrica hace que aparezcan fases diferentes a la de la cordierita que pueden ser no deseadas. De igual forma, pequeñas variaciones de composición hacen que la temperatura de primera formación de líquido disminuya desde los 1465°C para la composición estequiométrica de la cordierita hasta los 1350°C , lo que significa una disminución de la refractariedad del cuerpo y, por lo tanto, el empeoramiento de una de las propiedades que se le requiere a los materiales candidatos a trabajar como quemadores cerámicos.

En los procesos industriales que utilizan materias primas naturales, es muy complicado que, aunque se formule una composición estequiométrica, se obtenga un cuerpo homogéneo en cuanto a fases, ya que, localmente las composiciones estarán desplazadas hacia un lado u otro de esa composición. Estos desplazamientos locales de composición hacen que aparezcan fases cristalinas que, en principio, no serían compatibles con la composición química formulada.

El bajo coeficiente de dilatación térmica, unido a la baja conductividad térmica, hacen de la cordierita un material ideal para aplicaciones que requieran resistencia al choque térmico. Por ello, la cordierita se ha utilizado en distintas aplicaciones industriales tales como material de enhornamiento, en rodillos y vagonetas para hornos de cocción rápida, en intercambiadores de calor, en filtros, como soporte de catalizadores para la automoción, en quemadores de gas, etc. También, dada su elevada constante dieléctrica se ha utilizado como aislante en torres de alta tensión o como ventanas de radar. En este tipo de aplicaciones más tradicionales se necesita una gran cantidad de material de cordierita por lo que se utilizan materias primas naturales, que reducen su coste. Las materias primas más empleadas son las arcillas y el talco. A veces, se usan adiciones carbonato de magnesio y alúmina para ajustar composiciones. Las materias primas suelen contener impurezas que pueden afectar al rango de sinterización y modificar sus propiedades, como se ha mencionado anteriormente. Se han publicado numerosos trabajos sobre la obtención de materiales de cordierita a partir de diferentes tipos de materias primas naturales (25-31, 41-54). Hay varios estudios sobre la obtención de cordierita con materias primas naturales de distintos países, como Estados

Unidos (41-45), India (49), Francia (53,54) o España (46,47). Las únicas variaciones son la pureza de las materias que utilizan y las proporciones necesarias para obtener composiciones que den lugar a cordierita. La formación de cordierita se estudia generalmente mediante análisis térmico diferencial (ATD) y difracción de rayos X, analizando las descomposiciones de las materias primas (básicamente talco y caolín) y la evolución de las fases que se van formando(24,45-47,53). La secuencia de reacciones puede variar si se parte de unas materias primas u otras pero, en general, muestran una pauta similar a la que se aprecia en la Figura 8. El pico exotérmico a 1280°C está asociado a la formación de cordierita.

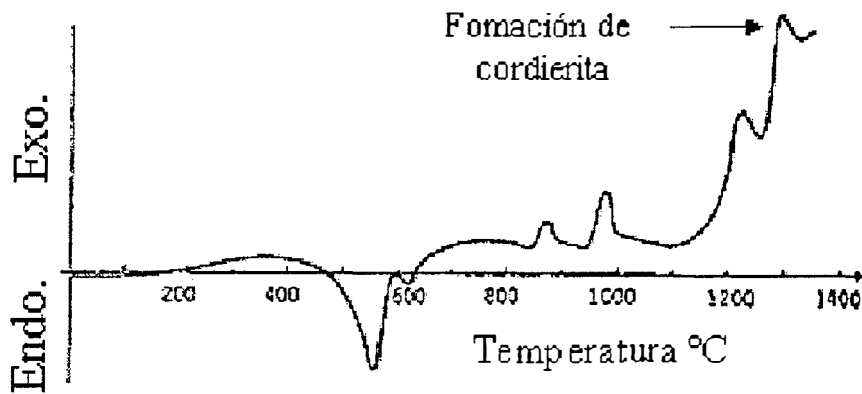


Fig. 8: Análisis térmico diferencial (ATD) de una mezcla de materias primas compuestas en un 70% en peso de arcilla y un 30 % en peso de talco para producir cordierita (53).

La industria cerámica que produce cordierita por sinterizado directo de materias primas se enfrenta al inconveniente del estrecho rango de cocción que posee la cordierita. Para solucionarlo, utilizan materias primas con contenidos de 0,3-1,0 % en peso de alcalinos con lo que se pueden reducir las temperaturas de cocción (41-43). Estos alcalinos se suelen añadir, en distinta proporción, en forma de óxidos como el Na_2O , K_2O o Cs_2O . En algunos procesos se añade hasta un 13 % en peso de feldespatos, materia prima rica en metales alcalinos, que actúa disminuyendo la temperatura de formación de cordierita mediante la aparición temprana de líquido (12-16,21). De esta forma, se consiguen cuerpos de cordierita (indialita) a temperaturas menores de 1250°C. El efecto de estas adicciones sobre las propiedades eléctricas de los cuerpos de cordierita no es apreciable cuando se utilizan en pequeñas proporciones, en torno a un 1%. Sin embargo, sí reducen el coeficiente de expansión térmica, lo que está relacionado con la ubicación de estos átomos en la red cristalina (12-16). Generalmente, se sitúan dentro de los canales que forman los empaquetamientos de anillos; inhibiendo la reordenación de los iones Al/Si, lo que da lugar a que permanezca una estructura hexagonal (indialita) que minimiza el coeficiente de dilatación.

Otro componente común en las materias primas naturales, o bien se adiciona para variar los rangos de cocción, es el Ca (55), el cual sustituye al Mg en la red hasta 0,5 unidades por fórmula, y produce una reducción del coeficiente de dilatación térmica, desde los $5,36 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ hasta $0,26 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. El Fe también se suele añadir como fundente en la preparación de cordieritas densas (21,56,57), generalmente sustituye al Mg o también puede colocarse en el centro de los canales. Cuando la cantidad de Fe es del orden del 3% en peso, la constante dieléctrica aumenta de 5 a 7,5 (56).

El óxido de circonio (43,49) es también otro aditivo muy usado para ampliar los márgenes de cocción. Su uso disminuye la contracción de los cuerpos durante la sinterización impidiendo que colapsen al tratarlos a altas temperaturas y no modifica apreciablemente sus propiedades, aunque se utilicen adiciones de hasta el 13% en peso.

El Mn (58), además de disminuir la temperatura de sinterización de materiales de cordierita obtenidos a partir de óxidos puros, también disminuye el coeficiente de dilatación. Cuando el número de átomos de Mn por fórmula es de 0,6 el coeficiente de expansión se reduce a $1 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, y además, se produce un aumento de la emisividad en el infrarrojo.

Algunos autores han sinterizado cordierita con adiciones de B (29) o de Bi (59). Con 3 % en peso del primer dopante, logran muestras densas a temperaturas tan bajas como 950°C , con un coeficiente de dilatación térmica de $3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; mientras que, con adiciones del 10% en peso de Bi_2O_3 , se favorece la formación de α -cordierita y se consiguen muestras totalmente densas a 1200°C .

El semillado con un 10% en peso de precursores de cordierita, como el Artal 23(53), también disminuye la temperatura de formación de la cordierita y los tiempos de cocción necesarios para conseguir un bajo coeficiente de dilatación térmica ($1,9 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). También reduce la contracción final de las piezas haciendo este material atractivo para su uso industrial.

Otra forma de reducir las temperaturas de formación de cordierita es aumentar la reactividad de las materias primas. Esto se consigue reduciendo el tamaño de partícula de las materias primas a niveles submicrónicos (25-31, 59). El proceso que se suele seguir es la calcinación de las materias primas, para después, molerlas y tamizarlas. Así, se consiguen cuerpos de menor porosidad debido a la disminución del tamaño de las partículas de talco que, de otra forma, al descomponerse, darían lugar a porosidad cerrada (25,26). Si además, se emplea carbonato de magnesio como fuente de magnesio (27) o bien partículas submicrónicas de hidróxido de magnesio (28,29), los tratamientos de calcinación y molienda dan lugar a

partículas amorfas, que al reaccionar a 950°C producen la aparición de μ -cordierita, la cual, posteriormente, con ayuda de aditivos como el B_2O_3 , da cuerpos densos de α -cordierita a 1350°C. Al disminuir la porosidad, la tensión de fractura aumenta (>200 MPa) (29) comparada con la de cordieritas más convencionales que poseen una mayor porosidad (20-100 MPa) (26).

Las aplicaciones electrónicas (60-63) son un campo relativamente nuevo para los materiales de cordierita. Como los circuitos integrados crecen en complejidad y contienen más elementos activos, se requiere una rápida comunicación entre ellos y la solución es el empaquetamiento dieléctrico. Hasta ahora, la alúmina dominaba esta aplicación pero están apareciendo alternativas más baratas y de fácil preparación. De entre estos materiales, cabe destacar los vitrocerámicos de cordierita, con una constante dieléctrica de aproximadamente 5, que comportan menores pérdidas dieléctricas. Además, los vitrocerámicos de cordierita se pueden sinterizar a temperaturas inferiores a 1000°C, lo que hace posible su metalización con Cu, Au o Ag mientras que la alúmina se sinteriza a temperaturas mayores de 1500°C lo que sólo permite metalizarla con wolframio. Otra ventaja es que se puede realizar la unión directa entre el substrato y el chip, ya que, puede conseguirse que los coeficientes de dilatación térmica sean muy similares mediante elementos dopantes como los señalados anteriormente. Las desventajas de la cordierita con respecto a la alúmina son su menor tensión de fractura (~140 MPa) y su baja conductividad térmica (1,9 W/mK).

Para poder obtener cuerpos densos de cordierita a temperaturas inferiores a 1000°C, que puedan utilizarse en microelectrónica, hace falta partir de materias primas reactivadas. La reactividad está relacionada con la homogeneidad de los precursores y con su tamaño, de ahí los intensos tratamientos de molienda a que se someten las materias primas. La forma tradicionalmente usada para obtener materiales homogéneos consiste en fundir las materias primas con la composición química ajustada y, a continuación, enfriarla rápidamente en agua. De esta forma, se obtiene un vidrio de la composición deseada (frita), que se muele hasta conseguir un polvo fino. Posteriormente, estos polvos son sometidos a tratamientos térmicos a las temperaturas adecuadas para producir, primero, la densificación del material y, posteriormente, la cristalización de la fase cordierita (64-66). En el caso de vidrios formados a partir de mezclas estequiométricas de cordierita es muy difícil alcanzar cuerpos densos, debido a la cristalización superficial de la fase μ -cordierita durante el tratamiento térmico. Con el objetivo de facilitar la densificación del vidrio, antes de su cristalización, se ha estudiado el efecto de diferentes aditivos. Así, se han utilizado aditivos que permiten

disminuir la viscosidad de la fase líquida, tales como el B_2O_3 (67-70) que retarda la cristalización de la μ -cordierita y acelera la formación de α -cordierita, o el BaO que suprime la aparición de μ -cordierita (50). También se han usado P_2O_5 (67-70), CaO (71) o fundentes (25-31,72), es decir, aditivos que permiten la disminución de las temperaturas de fusión y densificación, además de facilitar la cristalización a temperaturas inferiores a las habituales. Los fundentes más usados son el K_2O , Na_2O y Cs_2O . También se ha estudiado el efecto de agentes nucleantes como el TiO_2 o ZrO_2 (67,70,73), que favorecen la cristalización en masa, frente a la cristalización superficial que es la principal causante de la obtención de productos de cordierita poco densificados. En determinadas aplicaciones de los sustratos vitrocerámicos de cordierita, como es la de soporte para discos de alta densidad de memoria magnética, no se pueden utilizar alcalinos como fundentes porque pueden estropear las propiedades magnéticas, al migrar a la superficie. En estos casos se ha probado a utilizar elementos como CeO_2 (74) con buenos resultados, pues nuclea directamente la fase α -cordierita.

El proceso sol-gel se emplea para la obtención de materiales de cordierita de elevada pureza a temperaturas inferiores a $1000^\circ C$ (75,76). Este método tiene la ventaja de producir un entrecruzamiento y mezclado homogéneo de los precursores a nivel atómico y, lo más importante, a temperaturas no muy elevadas ($< 200^\circ C$). Los compuestos que se utilizan en esta ruta son alcóxidos metálicos, alcóxidos múltiples, soluciones salinas o una mezcla de ambos. La hidrólisis y condensación de los alcóxidos metálicos dan lugar a redes poliméricas que se transforman en una red oxídica después de la calcinación. El proceso de formación de cordierita es similar al del vitrocerámico, con una transición vítrea y una cristalización similar. El problema de la aparición de la fase μ -cordierita también se produce en este caso (77) y se han sugerido modificadores similares a los descritos en aquel caso, para obtener directamente la fase α -cordierita y mejorar la densificación (78,79). Este proceso ofrece ventajas respecto al anterior, como son: una temperatura inferior de procesamiento, al no tener que fundir las materias primas, un mayor control sobre la morfología y la microestructura, y la molienda de los polvos. Los mayores inconvenientes son el control que ha de tenerse sobre los reactivos (80,81) y el elevado coste de los componentes y los disolventes.

En los últimos años, se han desarrollado otros métodos para obtener precursores de cordierita como el método de combustión (82), por el cual, a temperaturas tan bajas como $500^\circ C$, una mezcla de metales, sílice amorfa y urea se descomponen y producen una combustión incandescente. El resultado son polvos amorfos de cordierita que se transforman en α -cordierita al sinterizarlos a $1200^\circ C$. Otro método nuevo es la pirólisis de material

pulverizado ayudada por ultrasonidos (83). Partiendo de disoluciones acuosas que se pulverizan directamente dentro del reactor, se producen polvos muy homogéneos. Durante la pirolisis, las gotas pulverizadas son transformadas en partículas microporosas o densas por diferentes procesos, entre los que se incluyen, evaporación del disolvente, la precipitación de la sustancia, secado y termólisis de las partículas precipitadas. De esta forma, se consigue mantener la homogeneidad obtenida en la disolución inicial, debido a la rapidez del proceso. En este método, todos los procesos ocurren simultáneamente, todas las gotas de la disolución son sometidas a las mismas condiciones de reacción (homogeneidad de las partículas) y no es necesario someter a las partículas a procesos de molienda.

1.4 Materiales Compuestos de Cordierita

El principal problema de los materiales de cordierita para determinadas aplicaciones, es su baja resistencia a la fractura. En este aspecto, se ha intentado mejorar sus propiedades mecánicas mediante segundas fases más resistentes, que mejoren las propiedades del compuesto sin que se vean mermadas, en lo posible, las propiedades inherentes a la cordierita, como puede ser su resistencia al choque térmico.

Una posibilidad descrita en la literatura es el reforzamiento de los materiales de cordierita utilizando adiciones de mullita (84,85,86). La generación in-situ de cristales de mullita de forma acicular mejora considerablemente las propiedades mecánicas de la cordierita. Se produce un aumento monótono de la tenacidad de fractura con el contenido en mullita y la cordierita puede ser sinterizada a temperaturas superiores a 1455°C, lo que mejora la densificación y el control de la microestructura. La constante dieléctrica de estos compuestos también aumenta desde ≈ 5 , para la cordierita pura, hasta 7,5 para un compuesto con el 65% en peso de mullita (87)

También, se han intentado mejorar las propiedades mecánicas introduciendo fases dispersas de óxido de circonio (88-90), produciéndose un aumento de la tensión de fractura considerable; 220 MPa para un 20% en volumen de ZrO_2 (88). La ZrO_2 no reacciona con el material de cordierita hasta la temperatura de 1280°C (91), aunque se produce una desestabilización de la misma debido a la pérdida del Y_2O_3 estabilizante. Esta mejora de las propiedades mecánicas va acompañada de un aumento del coeficiente de dilatación, lo que es conveniente en las aplicaciones electrónicas, para que se aproxime al coeficiente de dilatación térmica del silicio ($3 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}$).

En el caso de materiales compuestos de cordierita-safirina (92), obtenidos por sinterización reactiva y con un 15 % en volumen de esta última fase, se logran mejoras del 30% en la tenacidad de fractura y del 100% en la tensión de fractura, comparados con los valores obtenidos para la matriz de cordierita.

Los materiales compuestos del tipo cordierita-corindón (93) han demostrado ser útiles como refractarios para el uso en hornos de hasta 1500°C.

Además de los compuestos anteriores, también se han estudiado materiales compuestos de cordierita y diamante (94,95), AlN (96) y SiC (97), persiguiendo una mejora de las propiedades mecánicas de la cordierita.

1.5 Conformado de los Materiales de Cordierita

El conformado de los materiales de cordierita está íntimamente asociado con su aplicación final. En las aplicaciones tradicionales de material para enhornamiento (98), se producía por prensado (uniaxial, isostático) de las materias primas. Actualmente, se han desarrollado técnicas de inyección de pastas como el proceso *Dycor* (99), que consiste en el mezclado de polvos cerámicos con vehículos poliméricos y la posterior inyección de estas mezclas a altas presiones en los moldes. Este proceso, desarrollado por la empresa *CERAM Research* en Stoke-on-Trent, (Reino Unido) permite obtener materiales de más alta calidad, mejorando no solo la refratariedad del producto sino también la resistencia a la fluencia.

Una forma muy extendida de conformar materiales de cordierita es en forma de *honeycomb* o panal de abeja (100) mediante extrusión (Figura 9). Esta técnica requiere materias primas moldeables lo cual se puede conseguir con aditivos orgánicos solubles en agua. La adición de orgánicos facilita que el material conserve la forma después de salir por la boquilla de extrusión, sin que se produzca el colapso de las delgadas paredes que hay entre los canales y sin producir un desgaste excesivo de la boquilla. Los aditivos que se usan en la extrusión (101) son de varios tipos: ligantes como la metilcelulosa, plastificantes como el polietilenglicol (PEG) y la glicerina, y materiales que producen porosidad después del quemado como el carbón o el grafito. El desarrollo de esta tecnología, especialmente el diseño y la construcción de los sistemas de empuje y de la boquilla de extrusión de las pastas, ha permitido llegar a estructuras de ≈ 100 celdas por centímetro cuadrado. Solo tres empresas producen estructuras de panal de abeja de alta calidad; Corning, en los Estados Unidos; NGK en Japón y Porzellanwerk Kloster Veilsdorf (PWV) en Alemania. Las aplicaciones de estos

materiales es muy variada, desde soporte para catalizadores, hasta filtros antipolución (35,36, 102-105).

Los convertidores catalíticos modernos consisten en un monolito de cordierita en forma de panal de abeja, revestida con un metal catalizador normalmente precioso (del grupo del platino), empaquetado en un recipiente de acero inoxidable. La estructura de panal de abeja hace que los gases de escape se encuentren con una gran superficie de contacto. Los catalizadores depositados sobre la estructura cerámica están diseñados para oxidar monóxido de carbono e hidrocarburos en fase gas a CO_2 y H_2O . La actividad del catalizador aumenta con la temperatura, siendo necesaria una temperatura de 200°C para que el catalizador se active.

Por otra parte, los filtros utilizados en motores diesel atrapan los residuos producido por motores diesel de uso industrial. El elemento cilíndrico del filtro consiste en varios canales cuadrados o triangulares en la dirección axial, separados por paredes delgadas y porosas. Los canales están abiertos en un extremo, pero taponados en el otro extremo. De esta manera, los gases del escape cargados de partículas están forzados a fluir a través de las paredes. El gas puede escapar a través de los poros del material de la pared. Las partículas, sin embargo, son demasiado grandes para escapar y son atrapadas en las paredes del filtro. La superficie interna del filtro está recubierta con un catalizador que disminuye la temperatura de combustión de los residuos, permitiendo que el filtro se regenere. Los residuos acumulados se oxidan dentro del filtro durante la operación regular del motor. En la mayoría de las aplicaciones de los motores diesel se producen regímenes con temperaturas de escape de gases entre 375 a 400°C , las cuales son necesarias para que se active el catalizador. Se han estudiado diferentes formas de aumentar la capacidad catalizadora de estas estructuras, aumentando su superficie específica de reacción (106) y disminuyendo el coste de los catalizadores, empleando materiales más económicos (107-112) que los metales preciosos (113-115).

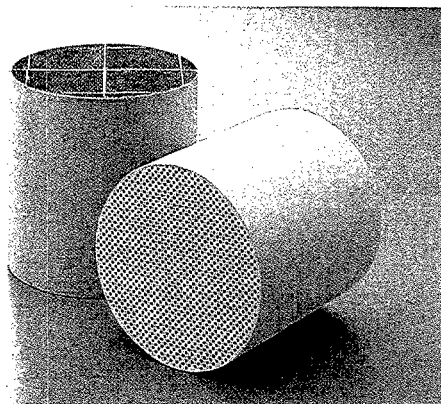


Fig. 9: Filtros de cordierita obtenidos por extrusión (NGK).

Con el método de extrusión se fabrican también intercambiadores de calor de cordierita (116a), que suelen tener forma tubular. También pueden tener forma de parrilla (116b), como el que aparece en la Figura 10. Estos elementos se utilizan para recuperar parte de la energía de los gases calientes generados en procesos industriales o en sistemas de propulsión (turbinas).

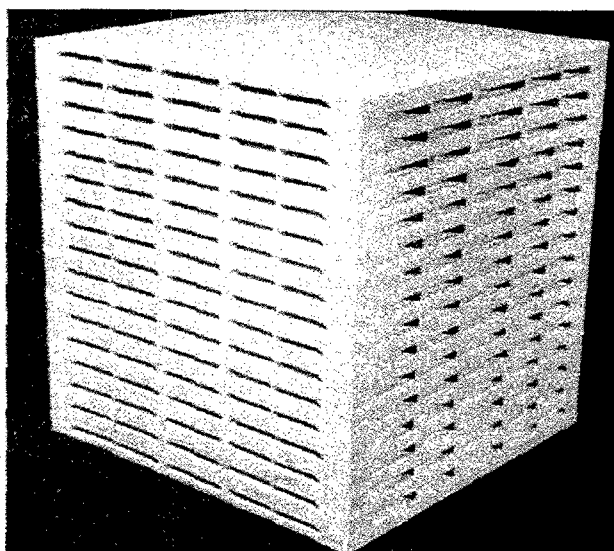


Fig. 10: Intercambiador de calor por paso de flujo (GTE).

Otra aplicación, mencionada anteriormente, es la de sustrato en microelectrónica (Figura 11). Como los sustratos han de ser densos y homogéneos, generalmente se utilizan las materias primas similares a las descritas para conseguir vitrocerámicos de cordierita. Para esta aplicación, los sustratos se conforman por colaje en cinta y el serigrafiado (119,120,121), la sinterización del vidrio debe ocurrir a temperaturas superiores a 800°C, para conseguir la total eliminación de los orgánicos añadidos. Además, el vidrio debe densificar totalmente antes de la cristalización, por lo que se utilizan aditivos adecuados (25-31,72) o se tratan con gases como el N (118), que entran en la red cordierítica sustituyendo al oxígeno y evitan la formación de μ -cordierita.

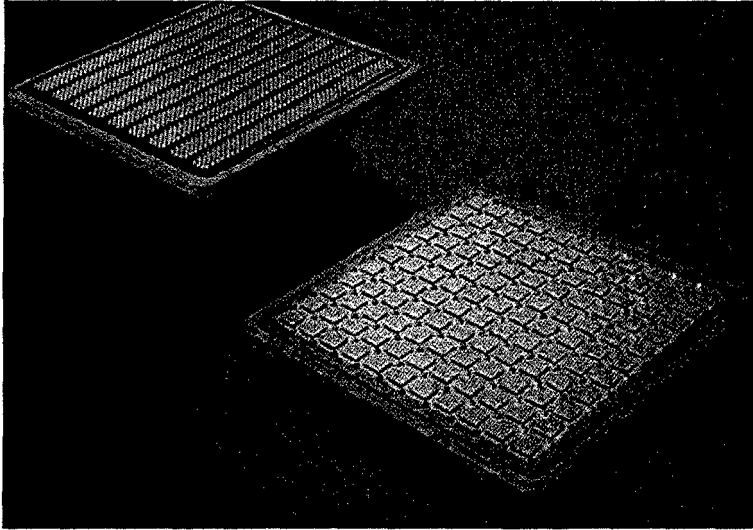


Fig. 11: Ejemplo de sustrato vitrocerámico para el empaquetamiento electrónico (IBM).

Para el procesamiento de materiales porosos, con un tamaño de poro controlado, utilizados como materiales aislantes de muy baja conductividad térmica (119), se suelen añadir distintos aditivos orgánicos a la masa cerámica, antes de sinterizar, utilizando métodos de conformado como el colaje de una barbotina o el moldeo de pasta cerámica. Un ejemplo de la obtención de materiales de cordierita porosos es el uso de almidones (122), que posteriormente se queman, dejando una porosidad residual.

En el uso de materiales de cordierita como quemadores de gas, los componentes se procesan por extrusión y con aditivos orgánicos económicos para generar la presencia de poros (123). Tras la sinterización, se obtiene un cuerpo muy poroso con una baja conductividad térmica y un buen comportamiento al choque térmico. Esta porosidad también hace que la combustión del gas sea más eficiente. Esta aplicación será desarrollada extensamente en el siguiente capítulo dedicado a los quemadores y el proceso de combustión.

1.6 Referencias

1. Leake, B. E., "Compilation of Chemical Analyses and Physical Constants of Natural Cordierites", *Am. Mineral.* **45**, 282-298 (1960).
2. Gugel E. y Voguel H., "Ber. Dtsch. Keram. Gess." **41**, H3, 197-205 (1964).
3. Sigen F. y Singer. S., "Cerámica Industrial" Vols. 1, 2 y 3. Enciclopedia de la Química Industrial, Tomos 9, 10 y 11" Ed. Urmo, Barcelona, 1971.
4. Birch W. D., Gleadow A. J. W., "The Genesis of Garnet and Cordierite in Acid Volcanic Rocks: Evidence from the Cerberean Cauldron, Central Victoria, Australia". *Contrib. Mineral, Petrol.* **45**, 1-13 (1974).
5. Busek P. R. E Iijima S. "High Resolución Electron Mcroscopy of Silicates", *Am. Mineral.* **59**, 1-21, (1974).
6. Hurlbut C. S. Jr. "Manual de Mineralogía de Dana (Versión Española de la Obra Original *Dana's Manual of Mineralogy* por G. Martín Guzmán)", Ed. Reverté S. A., Barcelona, 1981.
7. W.A. Deer, R. A. Howie y J. Zussman, "An Introduction to the Rock Forming Minerals", 2nd edición, John Wiley & Sons, 1963.
8. W. Schreyer, "Experimental Studies on Cation Substitutions and Fluids Incorporations in Cordierite", *Bull. Mineral.* **108**, 273-279, (1985).
9. Ambruster T., "Role of Na in the Structure of Low-Cordierite: A Single Crystal X-Ray Study" *Amer. Mineral.* **71**, 746-757, (1986).
10. R. D. Shannon, A. N. Mariano, G. R. Rossman," Effect of H₂O and CO₂ on Dielectric Properties of Single Crystal Cordierite and Comparison with Polycrystalline Cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.* **75** [9] 2395-99, (1992).
11. M. T. Dove, "The use of ²⁹Si MAS-NMR and Monte Carlo Methods in the Study of Al/Si ordening in Silicates", *Geoderma*, **80**, 353-368, (1997).
12. D. Mercurio, P. Thomas, J. P. Mercurio, B. Frit, G. Rout, "Thermal Expansion Study of Alkali Substituted Cordierites", *Proceedings of the first European Ceramic Society*, Maastrich, **2**, 272, (1989).
13. P. Thomas, I. Gouby, D. Mercurio, J. P. Mercurio, B. Frit, "Cordierite-type Ceramics: Dilatometric and Dielectric Properties". *Proceedings of the third European Ceramic Society meeting*, Madrid, **2**, 241, (1993).

14. I. Gouby, P. Thomas, T. Merle-Mejean, G. Trolliard, D. Mercurio, B. Frit, "Al/Si Ordering in Alkali-Doped Cordierites". *Proceedings of the third European Ceramic Society Meeting*, Madrid, **1**, 1047 (1993).
15. I. Gouby, P. Thomas, D. Mercurio, T. Merle-Mejean, B. Frit, "Powder X-Ray Diffraction and Infrared Study of the Structural Evolution in Highly K-doped Cordierites", *Mater. Res. Bull.* **30**, [5] 593-599 (1995).
16. I. Gouby, P. Thomas, G. Trolliard, D. Mercurio, B. Frit, J. Senegas, "²⁹Si MAS NMR Study of the Al/Si Ordering Process in K-doped Cordierites", *Ann. Chim. Sci. Mat*, **23**, 131-134 (1998).
17. M. D. Karkhanavala, F. A. Hummel, "The Polymorphism of Cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.* **36** [12] 389-392 (1953).
18. E. P. Meagher, G. V. Gibbs, "The Polymorphism of Cordierite: II. The Crystal Structure of Indialite", *Can. Miner.* **15**, 43-49 (1977).
19. G. V. Gibbs, "The Polymorphism of Cordierite: I. The Crystal Structure of low Cordierite", *Am. Miner.* **51**, 1068-1087 (1966).
20. A. Miyashiro, "Cordierite-Indialite Relations", *Amer. J. Sci.* **235**, 43-62 (1957).
21. Y. H. Kim, J. P. Mercurio, C. Gault, "Synthesis, Formation Mechanisms and Polymorphism of Iron and/or Alkali-Substituted Cordierites", *Ceram. Inter.* **11** [1] 27-31 (1985).
22. S. De Aza, J. Espinosa de los Monteros, "Materiales Cerámicos de Cordierita", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **6** [6] 731-744 (1967).
23. P. Predecki, J. Hass, J. Faber Jr., R. L. Hitterman, "Structural Aspects of the Lattice Thermal Expansion of Hexagonal Cordierite" *J. Am. Ceram. Soc.* **70** [3] 175-82 (1998).
24. M. Raigón "Síntesis y Propiedades de Cordierita. Influencia del Tratamiento Mecánico de las Materias Primas Empleadas" Memoria de Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Facultad de Química, 1998.
25. M. Nakahara, Y. Hashizuka, Y. Kondo, K. Hamano. "Behavior of Talc in Formation of Cordierite Ceramics", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **102** [1] 18-22 (1994).
26. M. Nakahara, Y. Kondo, K. Hamano, "Effect of Talc Grain Size on Microstructure of Cordierite Ceramics" *J. Ceram. Soc. Jpn.* **103** [10] 1051-1056 (1995).
27. K Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Kaolinite and Basic Magnesium Carbonate". *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106** [1] 89-93 (1998).

-
28. K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, "Synthesis and Sintering of Cordierite from Ultrafine Particles of Magnesium Hydroxide and Kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.* **81** [4] 1029-1032 (1998).
 29. K. Sumi, Y. Kobayashi, E. Kato, "Low-Temperature fabrication of Cordierite Ceramics from Kaolinite and Magnesium Hydroxide Mixtures with Boron Oxide Additions". *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] 783-785 (1999).
 30. Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, "Preparation of Dense Cordierite Ceramics from Magnesium Compounds and Kaolinite Without Additives". *Ceram. Inter.* **26** 739-743 (2000).
 31. M. Nakahara, Y. Kondo, K. Hamano, "Effect of Particle Size of Powders Ground by Ball Milling on Densification of Cordierite Ceramics". *J. Ceram. Soc. Jpn.* **107** [4] 308-312 (1999).
 32. A) D. Mercurio, P. Thomas, J. P. Mercurio, B. Frit, Y. H. Kim, G. Roullet, " Powder Neutron Diffraction Study of the Thermal Expansion of K-Substituted Cordierite", *J. Mater. Sci.*, **24**, 3976-3983, (1989). B) N. Khosrovani, A. W. Sleight, "Strong Anisotropic Thermal Expansion in Oxides" *Int. J. Inorg. Mater.*, **1**, 3-10, (1999).
 33. D. L. Evans, G. R. Fischer, J. E. Geiger, F. W. Martin, "Thermal Expansions and Chemical Modifications of Cordierite". *J. Am. Ceram. Soc.* **63** [11-12] 629-634 (1980).
 34. H. Ikawa, T. Otagiri, O. Imai, M. Suzuki, K. Urabe, S. Udagawa, "Crystal Structures and Mechanism of Thermal Expansion of High Cordierite and its Solid Solutions", *J. Am. Ceram. Soc.* **69** [6] 492-498 (1986).
 35. I. M. Lachman, R. D. Bagley, R. M. Lewis, "Thermal Expansion of Extruded Cordierite Ceramics", *Ceram. Bull.* **60**, [2], 202-205, (1981).
 36. I. M. Lachman, R. N. McNally, " Monolithic Honeycomb Supports for Catalysis", *Chem. Eng. Progress*, **81** 29-31 (1985).
 37. M. E. Milberg y H. D. Blair, "Thermal Expansion of Cordierite", *J. Am. Ceram. Soc.* **60** [7-8] 372 (1977).
 38. W. Schreyer y J. F. Schairer, "Composition and Structural States of Anhydrous Mg-Cordierites: a Re-Investigation of the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ ", *J. Petrol.* **2**, 324-406 (1961).
 39. R. M. Smart, F. Glasser, "The Subsolvus Phase Equilibria and Melting Temperatures of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Compositions", *Ceram. Inter.* **7** [3] 90-97 (1981).
-

40. S. M. Logvinov, G. D. Semchenko, D. A. Kobyzeva, V. S. Tolstoi, K. P. Vernigora, E. S. Sarusa, "The Effect of Periodic Reactions in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System on the Phase Composition and Properties of Cordierite-Based Materials", *Refract. Ind. Ceram.* **42** [5-6] 236-241 (2001).
41. L. E. Thiess, "Vitrified Cordierite Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.* **26** [3] 99-102 (1943).
42. K. A. Gebler, H. R. Wisely, "Dense Cordierite Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.* **32** [5] 163-165 (1949).
43. R. S. Lamar, "Development of Cordierite Bodies With Sierralite, a New Ceramic Material", *J. Am. Ceram. Soc.* **32** [2] 65-71 (1949).
44. R. J. Beals, R. L. Cook, "Low-Expansion Cordierite Porcelains", *J. Am. Ceram. Soc.* **35** [2] 53-57 (1952).
45. C. A. Sorrell, "Reaction Sequence and Structural Changes in Cordierite Refractories", *J. Am. Ceram. Soc.* **43** [7] 337-343 (1960).
46. J. Espinosa de los Monteros, D. Álvarez-Estrada, S. De Aza Pendas, F. Morales Poyato, "Pastas de Cordierita y de Cordierita Mullita Obtenidas a Partir de Arcillas Sericíticas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **18** [3] 149-155 (1983).
47. S. De Aza, J. Espinosa de los Monteros, "Mecanismo de la Formación de Cordierita en Cuerpos Cerámicos", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **11** [5] 315-321 (1972).
48. R. Novacovic, B. Radnovic, Z. S. Tojiljkobic, V. Mikijelj, M. Susic, M. M. Ristic, "Property – Composition Interconnections in the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System", *Interceram* **35** [3] 53-54 (1986).
49. S. A. Achari, N. N. Sampathkumar, S. K. Das, "Indialite – a Low Expansive Synthetic Phase of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System" *Interceram* **37**, [1] 25-28, (1988).
50. Y. Hu, H. Tsai, "The Effect of BaO on the Crystallization Behaviour of a Cordierite-Type Glass," *Mater. Chem. Phys.* **52**, 184-188, (1998).
51. S. M. Naga, M. A. Abou El-Maaty, "The Influence of Alkali Olivine Basalt on the Properties of Cordierite-Based Ceramics", *Interceram* **43** [1] 12-16 (1994).
52. R. Novacovic, M. Atanasovska, M. V. Nikolic, M. M. Ristic, "Influence of the Cordierite Phase on Electric Properties of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Ceramic System", *Interceram* **43** [6] 464-465 (1994).
53. P. Grosjean, "Cordierite Ceramics" *Interceram* **42** [1] 11-15 (1993).
54. P. Grosjean, "Chlorite and Chlorite-rich Talcs in Cordierite", *Interceram* **44** [6] 411-414 (1995).

-
55. S. Sundar, V. S. S. Vepa, A. M. Umarji, "Effect Of Substitution of Ca on Thermal Expansion of Cordierite ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)", *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [7] 1873-1876 (1993).
56. L. H. C. Ferreira, R. H. G. A. Kiminami, "Effect of Fe_2O_3 Additions on the Sintering Behaviour of Cordierite Powders", *Proceedings of the third European Ceramic Society Meeting, Madrid*, **1**, 657-762 (1993).
57. V. M. Khomenko, K. Langer, C. A. Geiger, "Structural Locations of The Iron Ions in Cordierite: a Spectroscopic Study", *Contrib. Mineral. Petrol.* **141** 381-396 (2001).
58. T. Akazawa, H. Matsubara, J. Takahashi, K. Kodaira, "Sintering and Infrared Radiation Property of Mn^{2+} -Substituted Cordierite Solid Solutions", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **101** [9] 965-969 (1993).
59. Z. Marinkovic, B. Marinkovic, N. Nikolic, Z. Jankovic, S. M. Radic, "The Influence of Mechanical and Chemical Activation on Synthesis of Cordierite". *Science of Sintering* **31** [2] 117-120 (1999).
60. K. Kondo, M. Okuyama, Y. Shibata, "Low Firing Temperature Ceramic Material for Multilayer Ceramic Substrates", *Advances in Ceramics Vol. 19, Multilayer Ceramic Devices*. Amer. Ceram. Soc. Ed. John B. Blum, W. Rager. (1986).
61. J. F. MacDowel, G. H. Beall, "Low K Glass-Ceramics for Microelectronic Packaging", *Ceramic Transactions*, Vol 15, The American Ceramic Society Inc. P-259 (1990).
62. R. R. Tummala, "Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s" *J. Am. Ceram. Soc.* **74** [5] 895-908 (1991).
63. S. H. Knickerbocker, A. H. Kumar, L. W. Herron, "Cordierite Glass-Ceramics for Multilayer Ceramic Packaging", *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **72** [1] 90-95 (1993).
64. P. Amista, M. Cesareo, A. Montenero, G. Gnappi, L. Lan, "Crystallization Behaviour in the System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ " *J. Non. Crystal. Sol.* **192 & 193** 529-533 (1995).
65. J-J Shyu, C-Y Wang, T-Y Chang, "Controlled Phase Transformations by Glass Particle Size in Spodumene and Cordierite Glass-Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [7] 1971-1974 (1996).
66. P. Hing, P. Sinha, P. B. Ling, "The Effect of Some Processing Parameters on the Sinterability, Microstructures and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics" *J. Mater. Process. Tech.* **63** 604-609 (1997).

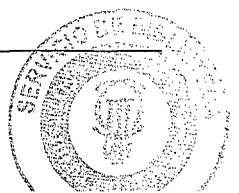
67. Y. M. Sung, "Mechanical Properties of α -Cordierite and β -Spodumene Glass-Ceramics Prepared by Sintering and Crystallization Heat Treatments," *Ceram. Inter.* **23** 401-407 (1997).
68. R. C. C. Monteiro, M. M. R. Lima, "Coalescence and Crystallization in Powdered Glasses," *Proceedings of the third European Ceramic Society Meeting, Madrid*, **2**, 1181-1186 (1993).
69. A. K. Nandi, "Thermal Expansion Behavior of Boron-Doped Cordierite Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **82** [3] 789-790 (1999).
70. Y. M. Sung, "The Effect of Additives on the Crystallization and Sintering of $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics," *J. Mater. Sci.* **31**, 5421-5427, (1996).
71. S. H. Lo, C. F. Yang, "The Sintering Characteristics of Bi_2O_3 added $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass Powder," *Ceram. Inter.* **24**, 139-144, (1998).
72. W. Winter, "Sintering and Crystallization of Volume- and Surface-Modified Cordierite Glass Powders," *J. Mater. Sci.* **32**, 1649-1655, (1997).
73. I. O. Owate, R. Freer, "The Electrical Properties of Some Cordierite Glass Ceramics in the System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$," *J. Mater. Sci.*, **25**, 5291-5297, (1990).
74. S. B. Sohn, S. Y. Choi, "Crystallization Behavior in the Glass System $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: Influence of CeO_2 Addition," *J. Non-Cryst. Solids* **282**, 221-227, (2001).
75. U. Selvaraj, S. Komarneni, R. Roy, "Synthesis of Glass-like Cordierite from Metal Alkoxides and Characterization by ^{27}Al and ^{29}Si MASNMR," *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [12] 3663-3669 (1990).
76. J. Livage, F. Babonneau, M. Chatry, L. Coury, "Sol-Gel Synthesis and NMR Characterization of Ceramics," *Ceram. Inter.* **23**, 13-18, (1997).
77. B. J. J. Zelinski, B. D. Fabes, D. R. Uhlmann, "Crystallization Behavior of Sol-Gel Derived Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 307-313, (1986).
78. C. F. Yang, "The Sintering Characteristics of $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Composite Powder Made by Sol-Gel Method," *Ceram. Inter.*, **24**, 243-247, (1998).
79. S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira, "Sol-Gel Derived P_2O_5 -doped Cordierite Powders: Characterization and Phase Transformation," *Mater. Res. Bull.*, **36**, 799-810, (2001).
80. M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, "Effects of Addition Rate and Ph of Water on Cordierite Powder Prepared by Complex-Alkoxide Hydrolysis," *J. Non-Cryst. Solids*, **144**, 298-304, (1999).

-
81. M. A. Einarsrud, M. B. Kirkedelen, J. Samseth, K. Mortensen, T. Grande, S. Pedersen, "Washing of Multicomponent Gels Prior to Drying," *J. Non-Cryst. Solids*, **215**, 169-175, (1997).
 82. C. S. Hong, P. Ravindranathan, D. K. Agrawal, R. Roy, "Synthesis and Sintering of Amorphous Cordierite Powders by a Combustion method," *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 1361-1363, (1994).
 83. DJ. Janackovic, V. Jekanovic, LJ. Kostic-Gvozdenovic, S. Zec, D. Uskokovic, "Synthesis and Formation Mechanism of Submicrometre Spherical Cordierite Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *J. Mater. Sci.*, **32**, 163-168, (1997).
 84. B. H. Mussler, M. W. Shafer, "Preparation and Properties of Mullite-Cordierite Composites", *Ceram. Bull.*, **63**, [5] 705-710 (1984).
 85. R. M. Anderson, R. Gerhart y J. B. Whachtman Jr., "Thermal, Mechanical, and Dielectric Properties of Mullite-Cordierite Composites", *Advances in Ceramics Vol. 26* p. 266-277, Ed. M. F. Yan, H. M. O'Bryan Jr. K. Niwa y W. S. Yong, American Ceramic Society, Westerville OH. 1989.
 86. J. Takahashi, M. Natshuisaka, S. Shinada, "Fabrication of Cordierite-Mullite Ceramic Composites with Differently Shaped Mullite Grains", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22**, 479-485, (2002).
 87. M. A. Camerucci, G. Urretavizcaya, M. S. Castro, A. L. Cavalieri, "Electrical Properties and Termal Expansion of Cordierite and Cordierite-Mullite Materials", *J. Euro. Ceram. Soc.* **21**, 2917-2923, (2001).
 88. I. Wadsworth, J. Wang, R. Stevens, "Zirconia Toughened Cordierite", *J. Amer. Sci.*, **25**, 3982-3989, (1990).
 89. F. A. Costa Oliveira, J. A. Franco, J. Cruz Fernandes y D. Dias,"Newly Developed Cordierite-Zircon composites" *British Ceram. Trans.* **101**, [1], 14-21 (2002).
 90. A. D. Gupta, P. S. Sen, M. K. Sinha, M. K. Basu, "Effect of ZrO₂ Addition of Strength and Dilation Behaviour of Cordierite Ceramics", *J. Mater. Sci. Letters.*, **13**, 332-334, (1994).
 91. P. G. Herold y W. J. Smothers, " Solid-State Equilibrium Relations in the System MgO-Al₂O₃-SiO₂ " *J. Amer. Ceram. Soc.* **37**, 353, (1954).
 92. M. Genevrier, A. Mocellin, "Reaction Sintering and Mechanical Behaviour of Cordierite Sapphirine Dispersoids", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, [8], 2098-104, (1996).

93. L. D. Zobina, G. Semchenko, Y. G. Belik, "Refractory Materials Based on Cordierite and Corundum: Industrial Preparation, Properties and Uses" *Ougneupory* **8**, 57-60 (1982).
94. P. D. Ownby y J. Liu, "Diamond Reinforced Ceramic Oxide Matrix Composites" *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **13**, 148-155 (1992).
95. D.P.H. Hasselman, K. Y. Donaldson, J. Liu, L. J. Glaucker, P. D. Ownby, "Thermal Conductivity of a Particulate-Diamond-Reinforced Cordierite Matrix Composites, *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1757-1760 (1964).
96. J. Ma, K. Liao, P. Hing, "Effect of aluminium nitride on the properties of Cordierite" *J. Mater. Sci.* **35** 4137-4141 (2000).
97. A. KumarK. M. Knowles, "Microstructure-Property Relationships of SiC Fibre-Reinforced Magnesium Aluminosilicates--I. Microstructural Characterisation", *Acta Materialia*, **44**, [7], 2901-2921 (1996).
98. G. Sumer, "Proper Selection of Kiln Furniture", *Am. Ceram. Bull.* 55-58, **74**, [7], (1995).
99. C. L. Grahl, "Innovations in Kiln Furniture", *Ceramic Industry*, Mayo 2001.
100. G. Winterstein, M. Stahn, M. Voigt, G. Kühn, "Ceramic Honeycomb Structures", *DKG*, **75** [9] 8-16, (1998).
101. R. N. Das, C. D. Madhusoodana, K. Okada, "Rheological Studies on Cordierite Honeycomb Strusion", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Aceptado, (2002).
102. R. Heck, R. Ferrauto, "Automotive Catalysts", *Automotive Engineering*, 93-96, Febrero (1996).
103. J. R. González-Velasco, M. A. Gutiérrez-Ortiz, R. Ferret, A. Aranzabal, J. A. Botas, "Synthesis of Cordierite Monolithic Honeycomb by Solid State Reaction of Precursors Oxides", *J. Mater. Sci.*, **34**, 1999-2002, (1999).
104. B. Saha, R. Johnson, I. Ganes, G. V. Rao, S. Bhattacharjee, Y. R. Mahajan, "Thermal Anisotropy in Sintered Cordierite Monoliths", *Mater. Chem. Phys.*, **67**, 140-145, (2001).
105. B. Zhiqin, L. Jieyao, "Cordierite Honeycomb Ceramic for Exhaust Purified Application", *Proceedings of the third European Ceramic Society meeting*, Madrid, **3**, 1103-1106 (1993).

-
106. A. N. Shigapov, G. W. Graham, R. W. McCabe, M. P. Peck, H. K. Plummer Jr. "The Preparation of High-Surface-Area Cordierite Monolith by Acid Treatment" *Appl. Catal. A: General*, **182**, 137-146 (1999).
107. R. J. H. Voorhoeve, D. W. Johnson Jr., J. P. Remeika, P. K. Gallagher, "Perovskite Oxides: Materials Science in Catalysis", *Science*, **195** [4281], (1977).
108. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, "The Effect of Powder Characteristics on Washcoat Quality. Part I: Alumina Washcoats", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 815-824, (2000).
109. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, "The Effect of Powder Characteristics on Washcoat Quality. Part II: Zirconia, Titania Washcoats – Multilayered Structures", *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20**, 825-834, (2000).
110. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, C. J. Stoumaras, A. Julbe, L. Dalmazio, C. Guizard, G. Boretto, M. Devenedetti, F. Parusa, "Evaluation of Sol-Gel Methods for the Synthesis of Doped-Ceria Environmental Catalysis Systems. Part II: Catalytic Activity and Resistance to Thermal Aging", *Appl. Catal. B: Environmental*, **34**, 149-159, (2001).
111. A. M. Piotrowska, K. Syczewska, "Combustion of Volatile Organic Compounds in Two-Component Mixtures over Monolithic Perovskite Catalysts", *Catal. Today*, **59**, 269-278, (2000).
112. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekaonomakou, "The Effect of Particle Size on the Adhesion Properties of Oxide Washcoats on Cordierite Honeycombs", *J. Mater. Sci. Letters*, **18**, 1421-1424, (1999).
113. M. Parent, H. Vanhoe, L. Moens, R. Dams, "Investigation of HfO^+ Interference in the Determination of Platinum in a Catalytic Converter (Cordierite) by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Talanta*, **44**, 221-230, (1997).
114. E. Poceroba, E. M. Johansson, S. G. Järas, "Ageing of Palladium, Platinum and Manganese-Based Combustion Catalysts for Biogas Applications ", *Catal. Today*, **59**, 179-189, (2000).
115. A. M. Piotrowska, K. Syczewska, "Catalytic Oxidation of Trichloroethylene in Two-Component Mixtures with Selected Volatile Organic Compounds", *Catal. Today*, En prensa (2002).
-

116. a) J. P. Day, D. L. Hickman, "Ceramic Gas Turbine Head Exchanger Development", *Ceramic Transactions vol. 52: Low Expansion Materials*, p. 197-215, Ed. D. P. Stinton y S. Y. Limage, Amer. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1995). b) J. L. Ferri y J. M. Gonzalez, "Selected Case Histories of The GTE Ceramic Recuperator" en "*Ceramics in Heat Exchangers: Advanced in Ceramics. Vol. 14*", pp- 103-113, Ed. D. Foster, J. B. Patton, Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus, Ohio, (1985).
117. Y. S. Cho, D. T. Hoelzer, W. A. Schulze, V. R. W. Amarakoon, "Crystallization and Microstructural Evolution of Cordierite- Based Thick Film Dielectrics", *Acta Mater.*, **46**, [18], 6421-6430, (1998).
118. H. Unuma, J. Nagao, H. Ohara, K. Asaka, T. Yamamoto, "Nitrogen-Containing Cordierite Glass-Ceramics for Ceramic Packages" *Ceramic Transactions vol. 33: Materials in Microelectronic and Optoelectronic Packaging*, p. 271-279, Ed. H. C. Ling, K. Niwa, V. N. Shukla, Amer. Ceram. Soc., (1993).
119. O. Lyckfeldt, E. Lidén, R. Carlsson, " Processing of Thermal Insulation Materials with Controlled Porosity", *Ceramic Transactions vol. 52: Low Expansion Materials*, p. 217-228, Ed. D. P. Stinton y S. Y. Limage, Amer. Ceram. Soc., (1995).
120. M. A. Camerucci, A. L. Cavalieri, R. Moreno, "Slip Casting of Cordierite and Cordierite-Mullite Materials", *J. Eur. Ceram. Soc.* **18**, 2149-2157, (1998).
121. S. Mei, J. Yang, J. M. F. Ferreira, "Colloidal Processing of Cordierite-Based Glass-Ceramics", *Inter. J. Inorg. Mater.*, **3**, 1249-1252, (2001).
122. H. M. Alves, G. Tari, A. T. Fonseca, J. M. F. Ferreira, "Processing of Poroust Cordierite Bodies by Starch Consolidation", *Mater. Res. Bull.*, **33**, [10], 1439-1448, (1998).
123. L2 Tico, "Infrared clean and efficient heat at the speed of light", *Global Ceramic Review*. **4** 12-13 (1998/99).



Capítulo 2

Quemadores de Gas Cerámicos

2.1 Introducción

La preocupación por la conservación del medio ambiente se ha convertido en un punto de interés desde hace pocas décadas. Se ha demostrado que el uso de combustibles fósiles tiene una gran contribución al efecto invernadero, causado principalmente por la emisión de CO_2 . En el quemado de combustibles, también se generan otros contaminantes, como los NO_x (NO , NO_2 y N_2O) y SO_x (SO , SO_2). No obstante, la demanda de energía térmica es cada vez mayor, lo que hará que los combustibles derivados del petróleo sigan teniendo importancia en las próximas décadas, aunque el desarrollo de energías renovables, como la solar o eólica, sea cada vez más importante. Como consecuencia de esta demanda, el quemado de combustibles líquidos como el aceite, el gasoil o la gasolina ha evolucionado hacia procesos más limpios mediante el uso de catalizadores (técnicas de final de tubo) (1,2) y la mejora de las técnicas de combustión (3).

Por otra parte, la combustión de gas natural es muy común en aplicaciones domésticas, como los sistemas centrales de calefacción y las cocinas. Una ventaja del gas natural es su mayor limpieza, en comparación con otros combustibles, ya que no hay emisión de SO_x , debido a que todos los compuestos de azufre son eliminados del gas natural antes del transporte. Sin embargo, sí se producen emisiones de CO_2 , CO y NO_x . El CO_2 es inherente al quemado de combustibles fósiles y solamente puede reducirse disminuyendo la cantidad de combustible quemado. La emisión de CO es pequeña cuando se consigue una combustión

eficiente. La emisión de NO_x es inherente a la combustión con aire y se puede reducir si la temperatura de los gases de combustión decrece. Esto se consigue usando quemadores de superficie que trabajen en modo radiante, ya que, la llama se enfría en contacto con el quemador que pierde esta energía principalmente por radiación. En este aspecto, los quemadores fabricados con materiales porosos parecen ser los más idóneos (4,5).

Los quemadores radiantes, como su propio nombre indica, convierten una alta proporción de la energía que les suministra el combustible en energía radiante, que se puede usar para calentar otro material. El material usado en la construcción del quemador es importante, pues, la cantidad total de calor irradiado por un cuerpo caliente es dependiente de la naturaleza de su superficie y de su temperatura.

Idealmente, para una temperatura dada, un cuerpo negro tiene la máxima emisión radiante en todo el rango de longitudes de onda. Según aumenta la temperatura ($>500^\circ\text{C}$), el máximo de radiación se extiende hacia la banda visible del espectro. Las superficies con espectro de emisión similar a la del cuerpo negro, pero con la intensidad reducida un en un factor constante en todo el rango de longitudes de onda, son la llamadas “superficies grises”. La mayoría de los sólidos no se pueden catalogar en ninguna de estas dos categorías porque la emisión varía de forma acusada para diferentes longitudes de onda, como ocurre en particular con los materiales refractarios de sílice o alúmina (6).

Los materiales refractarios se pueden usar como superficies radiantes en diversos quemadores de gas y su descubrimiento, y posterior desarrollo, se remonta a principios del siglo XX (7). En 1902, Bone observó que las mezclas de gas ardían, de forma muy intensa, dentro de los poros del material refractario incandescente y la superficie se mantenía al rojo sin que se apreciaran llamas, si el gas era bombeado a través de sus poros con la presión suficiente. En 1909, Bone y M'Court aprovecharon este fenómeno, utilizando un material poroso refractario, montado sobre una carcasa metálica, y haciendo pasar la mezcla de gas y aire a través del refractario, que encendieron en la superficie, para posteriormente ir incrementando la cantidad de aire de la mezcla hasta que la llama, que fue retrocediendo, se estabilizó en la superficie, poniéndose al rojo. Este fue uno de los primeros quemadores radiantes. Bone consideró que el fenómeno era consecuencia de un efecto catalítico del refractario. Posteriormente, diversos autores (4) han intentado explicar las características catalíticas de los materiales refractarios. Aunque había alguna duda acerca de la naturaleza catalítica del material refractario, sí quedó establecido que el material cerámico mejoraba siempre la combustión de los gases. Aparte del proceso catalítico que pudiese tener lugar,

resultó evidente que la combustión mejoraba como consecuencia del precalentamiento de los gases en los poros del sólido radiante.

Los quemadores cerámicos de gas son utilizados en diversos procesos industriales y domésticos. Además de las aplicaciones domésticas, ya mencionadas, también se utilizan en las cocinas de gas vitrocerámicas y en la pirólisis de los residuos domésticos. Las aplicaciones industriales para este tipo de quemadores están relacionadas con las industrias que en algún momento del proceso productivo necesiten el aporte calor de forma limpia y económica.

Entre estas se encuentran, en la industria textil, el secado de la tinta que se utiliza para teñir o decorar la ropa. Para esta aplicación, se usan los quemadores como emisores de radiación infrarroja que, junto con un sistema de recirculación de aire caliente, hacen que se produzca el secado del producto de una forma homogénea, rápida, barata y sin dañar los tejidos.

También se utilizan en el secado de papel. El quemador radiante no solamente se utiliza como un quemador infrarrojo directo, sino también para calentar la calandria utilizada para secar el papel mojado.

Puesto que los quemadores radiantes no liberan ningún producto nocivo para la salud, se utilizan también en la industria alimenticia, como puede ser el descongelado y calentamiento de platos preparados. También se utiliza en varios tipos de hornos para panaderías, como hornos con calentamiento directo o indirecto.

En la industria del automóvil se usa en el estampado de las láminas plásticas sobre el salpicadero.

También se utilizan para el curado o reblandecimiento de polímeros. Como en el reblandecimiento de PVC y en el curado del tejido de fibra de vidrio- teflón.

Los quemadores se emplean con mucha frecuencia en el tratamiento de los recubrimientos esmaltados y de teflón para la fabricación de utensilios domésticos.

En la industria del aluminio se utilizan en varios lugares del ciclo de fundición. Antes de llegar a la etapa del colado, el aluminio fundido tiene que mantenerse a temperatura constante en un recipiente de espera. Esto se consigue montando un quemador alrededor del recipiente que mantiene el aluminio fundido. Otro lugar, donde se utilizan quemadores radiantes, es en la zona del cuello de entrada a la zona de moldeo, para que no se produzcan enfriamientos prematuros del aluminio fundido y su solidificación local.

En la industria de la fundición, las herramientas tienen que ser precalentadas antes de la puesta en marcha para reducir el desgaste de la herramienta y para aumentar la calidad del

producto, los quemadores de gas aseguran un precalentamiento homogéneo, eficaz y rápido. En esta misma industria, los quemadores se utilizan en el proceso de trefilado, para quitar la grasa, para el tratamiento térmico y en el proceso de secado.

En la industria del vidrio se utilizan para la fabricación de tubos catódicos, tubos de vidrio médicos y bombillas, que deben someterse a un tratamiento térmico después de su producción. Los hornos para el proceso de templado de vidrio van equipados con quemadores de gas, proporcionando una reducción de residuos superior al 10%. El tiempo de arranque de la línea de calentamiento también se reduce a la mitad y la eficacia térmica total mejora del 20 al 50%. En la fabricación de vidrios para coches, se utilizan para el calentamiento local del vidrio antes de la etapa de doblado y de templado. La rápida respuesta del quemador, calienta el vidrio de inmediato, permitiendo una mejor calidad y más alta productividad.

Otra aplicación de estos quemadores es para el calentamiento de grandes espacios como pueden ser iglesias, campos de fútbol etc.

Resulta evidente que las aplicaciones son variadas y además aumentan constantemente debido a la mayor disponibilidad de las fuentes de gas y su menor coste económico, comparado con otras fuentes energéticas.

2.2 Tipos de Quemadores Cerámicos

Un quemador radiante puede definirse como un elemento que, a partir del quemado de un combustible apropiado, es capaz de perder una parte sustancial de su energía en forma de radiación infrarroja y dirigir esta radiación hacia el objeto que se desea calentar. La fuente de esta radiación infrarroja suele ser una superficie no combustible, que se calienta durante la combustión.

En general, los quemadores radiantes se pueden clasificar de distintas formas: por su funcionamiento, según la manera en la que el combustible se introduce en la cámara de combustión, por el tipo de material del que está construido, por su forma, etc.

Por el tipo de funcionamiento, se clasifican como de quemado indirecto o directo. Los quemadores de quemado indirecto usualmente contienen la reacción de combustión pero el quemador no es la fuente de radiación, sino la llama producida y los gases fluyentes que lo calientan. En este caso los productos de combustión no se introducen en el recinto que se desea calentar. Los quemadores de quemado directo tienen integrados la llama de combustión y la fuente de radiación infrarroja, esto es, la superficie radiante es calentada hasta altas

temperaturas por contacto directo con la llama. La radiación proveniente de la reacción de combustión es parte de la energía total liberada y los productos de combustión son liberados en la zona que se desea calentar.

Los quemadores también se diferencian en la forma en la que el combustible es introducido en la zona de quemado. En las calderas de combustión más antiguas el combustible se mezclaba con el aire necesario para la reacción en el momento de la combustión. Actualmente, esta mezcla se produce previamente a la entrada en la zona de combustión, lo que mejora la eficiencia de la misma, en cuyo caso, los quemadores se denominan de premezcla. Adicionalmente, se puede mejorar la eficiencia de la combustión precalentando la mezcla combustible-aire antes de la combustión.

Otra forma de clasificarlos, es por el tipo y la forma de los mismos. Por el tipo, se pueden encontrar principalmente quemadores fabricados de esponja cerámica, de fibras cerámicas y en forma de placa cerámica perforada. La forma puede ser plana, cilíndrica, en forma de panal de abeja etc.

Los requerimientos necesarios para que un material sea adecuado para la fabricación de quemadores son:

- Bajo coeficiente de dilatación térmica para que los gradientes de temperatura, que se originan durante la combustión, no den lugar a grandes tensiones mecánicas.
- Una conductividad térmica baja para que el calor que se genera en la zona radiante del quemador no provoque un aumento excesivo de la temperatura en las zonas internas del mismo y se produzca el retroceso explosivo de la llama.
- Estabilidad química a temperaturas altas que reduzcan la oxidación o corrosión debida a los productos de la combustión.
- Buena estabilidad mecánica alta temperatura.
- Porosidad elevada que aumente la eficiencia de la combustión y la superficie total radiante
- Otro factor importante a tener en cuenta es la emisividad del material. La emisividad se define como la relación entre la energía que emite un cuerpo a una temperatura determinada y la que emitiría un cuerpo negro a esa misma temperatura. Los valores de este parámetro varían desde 0 hasta 1, que sería el comportamiento de cuerpo negro. Por lo tanto, a los materiales candidatos para fabricar quemadores se les requiere una alta emisividad, que permita desprender energía con facilidad y evite sobrecalentamientos del material.

Además, existen requerimientos comerciales:

- Deben ser económicos.
- Disponibles en poco tiempo.
- Fáciles de producir industrialmente.

Hay distintos materiales cerámicos que cumplen, en mayor o menor medida, los requisitos antes mencionados. La mayoría de la información concerniente a los distintos tipos de quemadores, tanto cerámicos como metálicos, aparece en la bibliografía bajo patente. A continuación, se expondrá con mayor detalle el tipo de materiales más usados en la fabricación de quemadores cerámicos, indicando posteriormente qué formas pueden tener y cómo se fabrican.

2.2.1 Materiales Utilizados en los Quemadores Cerámicos

Alúmina

La alúmina (Al_2O_3) aparece en diversas formas cristalinas, siendo la forma α la más estable de todas. El punto de fusión es 2040°C , y sus propiedades más importantes son la alta resistencia a la fractura y al impacto, y la dureza. El coeficiente de expansión térmica es $\approx 8 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ por lo que su resistencia al choque térmico es media. La conductividad térmica de este material es $\approx 30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Su resistencia a la corrosión es buena, además, los cuerpos de alúmina de alta pureza son muy refractarios. En las aplicaciones como material base de quemadores cerámicos a veces se utiliza junto con otras fases, como SiC , SiO_2 , ZrO_2 , para mejorar las propiedades químicas o mecánicas.

Mullita

Este material cerámico de composición $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ tiene un punto de fusión de $1810 \text{ }^\circ\text{C}$. Se puede sintetizar por la calcinación de mezclas de alúmina y caolín en las proporciones adecuadas. Los cuerpos de mullita tienen un coeficiente de dilatación térmica medio ($5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y una baja conductividad térmica (7 W/mK) aunque una de sus propiedades más importantes es su resistencia a la deformación bajo esfuerzos mecánicos a temperaturas altas. Esta propiedad es muy dependiente de la presencia de impurezas y la aparición de fase vítrea durante la sinterización. Otra característica es su estabilidad química. La característica negativa de la mullita es su fragilidad, que se ha intentado mejorar con la adición de fases secundarias en forma de partículas, fibras y whiskers de otros materiales

como SiC o ZrO_2 . También se ha recubierto con otros compuestos para mejorar su resistencia a la corrosión y aumentar su emisividad como el CoAl_2O_4 .

Titanato de Aluminio

Las principales características del $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2$ son su baja conductividad térmica y también su bajo coeficiente de expansión térmica; 2 W/mK y $1\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ respectivamente. Ambas propiedades le confieren un excelente comportamiento frente al choque térmico que se explican, a nivel microestructural, por la presencia de microgrietas generadas durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Su punto de fusión es alto (1860°C) lo que le confiere una refractariedad elevada. Otra característica, que hace atractivo este material para usos industriales, es la facilidad de mecanizado de piezas.

Circona

El óxido de circonio, ZrO_2 , es un material usado extensamente en industrias de distinto tipo como la metalúrgica, cerámica, de producción de vidrio o de ingeniería química de alta temperatura, debido a su alta refractariedad. Tiene un punto de fusión de $2700 \text{ }^\circ\text{C}$, una conductividad térmica muy baja ($\approx 3 \text{ W/mK}$), un coeficiente de expansión térmica de $10\cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y es muy estable químicamente. Se da en tres formas cristalográficas distintas (monoclínica, tetragonal y cúbica) estables en distintos rangos de temperatura. Se suelen utilizar aditivos que estabilizan la forma cúbica evitando la inversión a cualquiera de las otras dos formas durante el enfriamiento o el calentamiento, previniendo, de esta forma, la propagación de grietas. La presencia de la fase tetragonal le confiere a los materiales de circonia una alta resistencia y una alta tenacidad. En los quemadores cerámicos, el ZrO_2 puede utilizarse en forma de fibras de fase cúbica, como material monolítico o como aditivo para mejorar las propiedades de otras matrices. También se utiliza, en su forma tetragonal, como recubrimiento en los quemadores para aumentar su superficie específica (8).

Carburo de Silicio

El carburo de silicio de grado refractario se produce industrialmente a partir de mezclas de carbón y sílice, que se colocan entre dos electrodos de grafito, haciendo pasar corriente eléctrica hasta alcanzar los $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual el SiC cristaliza. Hay dos fases principales; la forma α que se produce a temperaturas de $1400\text{-}1800 \text{ }^\circ\text{C}$ y la forma β que

se produce a temperaturas superiores. Otro método de obtener SiC es mediante la deposición en fase vapor de sílice sobre sustratos de carbono.

Las propiedades principales del SiC son la extremada dureza, alta conductividad térmica, del orden de 270 W/mK y la resistencia a la fractura (420 MPa) que la conserva a temperaturas por encima de los 1200 °C, además, el coeficiente de expansión térmica es intermedio, $5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Su resistencia al choque térmico es buena ($\Delta T_c \approx 400^{\circ}\text{C}$) y la emisividad es alta debido a su color negro. En cuanto a la estabilidad química, no se ataca por ácidos y en atmósfera de aire se oxida muy lentamente. En el caso de los quemadores cerámicos, se usa en forma monolítica, de esponja, tubos, etc, o como adición a otras composiciones, para mejorar las propiedades mecánicas y/o térmicas.

Compuestos del Sistema $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Hay tres compuestos del sistema $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que son interesantes para aplicaciones que requieran bajos coeficientes de dilatación. Una de ellos es el compuesto $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ denominado eucryptita. La forma de alta temperatura, α -eucryptita, se forma cuando la composición de óxidos se calienta hasta el equilibrio en aire o cuando la forma de baja temperatura, β -eucryptita, se calienta a temperaturas por encima de 970 °C. La expansión térmica de los cristales de β -eucryptita es muy anisotrópica. Tiene una expansión positiva en el eje a ($7,26 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) y negativa en el eje c ($-16,35 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$). Se pueden fabricar productos cerámicos de interés a partir de la β -eucryptita y de soluciones sólidas de SiO_2 - β -eucryptita, controlando las tensiones residuales causadas por la anisotropía de la expansión térmica. La cantidad máxima de SiO_2 que puede entrar en solución sólida en la estructura de la β -eucryptita está limitada por la formación del compuesto $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}4\text{SiO}_2$. La fase de alta temperatura de este compuesto se denomina β -espodumena. Como la eucryptita, la espodumena tiene fases de alta y baja temperatura. La forma de baja temperatura, α -espodumena, cuando se calienta en atmósfera de aire a 900 °C, revierte a β -espodumena de forma irreversible, con un aumento de volumen del 30%. Las vitrocerámicas de β -espodumena tienen un coeficiente de dilatación térmica del orden de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. La espodumena suele utilizarse como aditivo para aumentar la resistencia al choque térmico. El tercer mineral perteneciente al sistema mencionado es la petalita, que tiene la composición química $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}8\text{SiO}_2$. Si se calienta por encima de 1000 °C, esta composición se disocia en una solución sólida de β -espodumena y SiO_2 . Los productos comerciales resistentes al

choque térmico basados en estas composiciones se preparan a partir de materias primas, productos sintéticos o mezclas de ambos calentándolos en el rango de 1200 - 1300 °C. También se pueden preparar por recristalización de vidrios de la composición indicada. La petalita sintética funde a 1350°C. En general, los compuestos del sistema $\text{LiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ tienen coeficientes de dilatación térmica muy bajos, por lo que se suelen utilizar como aditivos para mejorar el comportamiento al choque térmico de otros materiales.

Cordierita

Este material ha sido tratado de forma extensa en el capítulo anterior. Las propiedades más destacables de la cordierita como material para quemadores de gas cerámicos son su baja conductividad térmica de $\approx 4 \text{ W/mK}$, y su bajo coeficiente de expansión térmica, entre 0,7 y $5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, y su alta resistencia al choque térmico.

2.2.2 Formas Principales de los Quemadores Cerámicos y Procedimientos de Fabricación

A continuación se van a detallar los tipos de quemadores cerámicos que se pueden encontrar comercialmente o bien, han sido patentados. Para cada uno de ellos, se explicará cómo se obtuvieron y cuáles son los materiales cerámicos que se utilizan.

Quemadores Cerámicos de Fibras

Una de las formas más comunes de los quemadores cerámicos es la manta fabricada con fibras. El método usual de preparar estos materiales fibrosos es el conformado en vacío de una barbotina. La barbotina se obtiene mezclando fibras, de diámetro entre 10 y 30 μm , más un ligante adecuado para que mantengan la forma. Este ligante suele ser un cemento de alúmina, circona o sílice. Una vez que el ligante está completamente mezclado con la barbotina de fibras, la mezcla se introduce en un molde metálico con la forma que se desea conseguir, plana, cilíndrica u ovalada. El cuerpo conformado y húmedo se somete a vacío para extraer el agua que se había utilizado como vehículo. Después de secado, el cuerpo se cura a temperaturas $\leq 500^\circ\text{C}$ para que los ligantes le confieran solidez estructural. El conformado fibroso debe mantener sus propiedades estructurales a las temperaturas de trabajo del quemador, superiores a 900°C.

Las fibras pueden ser de los materiales que se han descrito anteriormente. Se destacan, como más comunes los quemadores fabricados con fibras de alúmina-sílice, algunos autores

modifican esta composición añadiendo otras especies como Ba_2O_3 (9) o fibras de menor longitud para aumentar la eficiencia radiante (10). También pueden actuar como una pantalla radiante depositada sobre el quemador utilizando vehículos orgánicos volátiles (11), que desaparecen después del secado o polímeros (12) que se queman al ser calentados. Otros materiales cerámicos utilizados en la fabricación de fibras son el SiC (13) y la circonita.

Estos cuerpos fibrosos poseen muy alta porosidad (hasta 95% en volumen) como se puede apreciar en la Figura 1. La configuración en forma de manta de fibras hace que el recorrido del gas tenga una tortuosidad alta, por lo que el frente de llama que se forma es uniforme y disminuye el riesgo del retroceso de la llama. Otra de las propiedades de esta estructura es su baja conductividad térmica, de hecho, se emplean también como aislantes térmicos y permite el montaje directo sobre estructuras metálicas. Las estructuras de fibras poseen también un bajo coeficiente de expansión que mejora el comportamiento al choque térmico. Otra característica que hay que destacar en estas estructuras es que las fibras de la superficie, que sobresalen, hacen que aumente la eficiencia radiante del quemador.

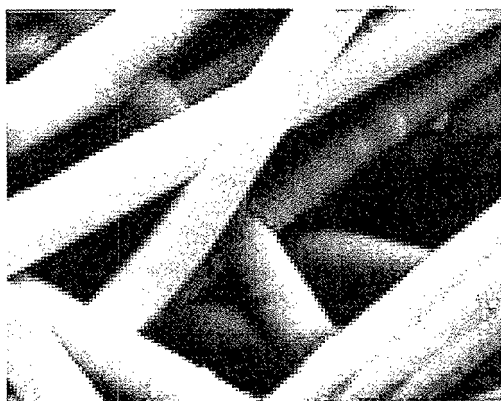


Fig. 1: Detalle de fibras cerámicas de 15 μm de diámetro, de un quemador Schott Ceramat®.

Uno de los productos de este tipo, desarrollado por la empresa americana Alzeta es el denominado Pyrocore® y el desarrollo posterior Duratherm™, ambos son cilindros cerámicos porosos utilizados en calderas, calentadores de agua, hornos y equipamiento de cocina. En este tipo de tecnología también está basado su quemador Pyromat™ utilizado en calderas comerciales e industriales, así como en calentadores de agua. En la Figura 2 se puede observar un quemador radiante del tipo Duratherm™.

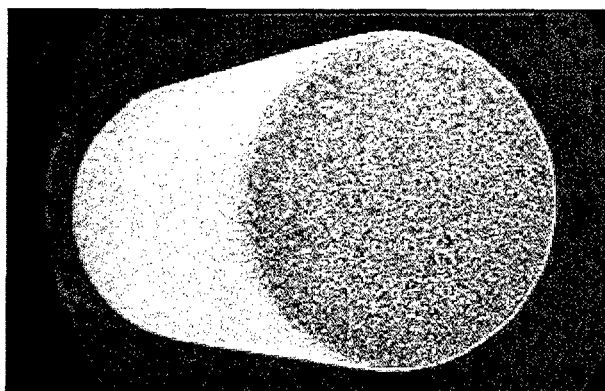


Fig. 2: Quemador radiante Duratherm™.

Esponjas Cerámicas

Los materiales conformados con fibras tienen baja conductividad, sin embargo, su comportamiento a fluencia y su resistencia a la corrosión son bajos. Los materiales densos, monolíticos, salvan estos inconvenientes pero, al tener mucha más masa, la energía necesaria para mantenerlos a una cierta temperatura es más elevada. Por contra, las esponjas cerámicas tienen una mejor resistencia a la fluencia y a la corrosión que las fibras, sin un aumento de masa que produciría un incremento de la capacidad calorífica.

Las esponjas cerámicas o cerámicas reticuladas pueden considerarse como un sistema con dos fases; una fase sólida continua y una fase porosa que se extiende en todas las direcciones. Estas esponjas se utilizan frecuentemente como filtros de gases en los motores diesel, como filtros para metales fundidos, material aislante en hornos y como quemadores cerámicos de gas. La manera de obtener estos materiales es por el método de la réplica polimérica. El procedimiento consiste en la inmersión de una esponja, normalmente de poliuretano, en una barbotina del material cerámico con el que se quiere conformar el quemador, de forma que los muros del material orgánico quedan recubiertos. Después de eliminar el exceso de barbotina, la esponja recubierta se calienta para eliminar el componente orgánico y, posteriormente, se sinteriza. La estructura interna de la esponja se replica como se puede observar en la Figura 3.

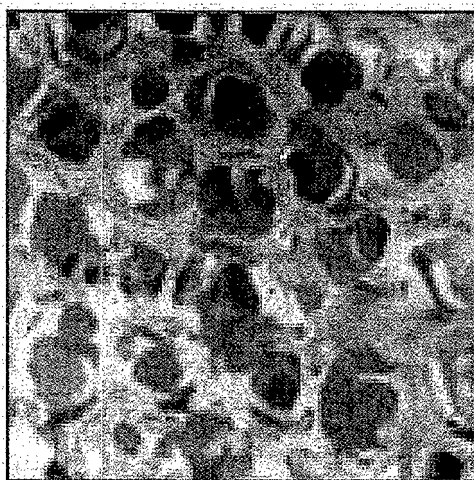


Fig. 3: Detalle de un quemador cerámico reticulado de Ecoceramics BV con una densidad de poro de 36 poros por cm^2 .

Las distintas estructuras cerámicas reticuladas que se pueden conseguir dependen de la forma inicial de la esponja polimérica: paralelepípedos (14), cilindros (15), cilindros huecos, (16), toroides (15) etc., según la aplicación buscada. Los materiales cerámicos que se utilizan abarcan todo el rango de los descritos en los apartados anteriores (15,17,18). Las características principales que diferencian unas estructuras reticuladas de otras, aparte de la forma y el material, son el número de poros por cm^2 y la porosidad. En el caso de los quemadores cerámicos de gas, la densidad de poros depende del tipo de quemador que se considere; si sirve sólo como quemador inerte, la densidad de poros oscila entre 4 y 12 poros por cm^2 , pero si se trata de un quemador radiante, la densidad de poros alcanza los 36 poros por cm^2 . La porosidad puede oscilar entre el 50 y el 95 %. Esto hace que la estructura reticulada ofrezca poca resistencia al flujo del gas y pueda considerarse que el recorrido del gas a través de la placa del quemador es similar a su anchura, lo que da una tortuosidad cercana a la unidad. A veces se recurre a distintos tipos de recubrimientos sobre la estructura reticulada para mejorar la eficiencia radiativa del quemador. Así, la superficie de combustión (donde se forma la llama) se recubre de SiC (14) o de aleaciones metálicas (compuestos de Fe) que aumentan la emisividad del material. Dichos recubrimientos se realizan mediante el método de pulverizado de emulsiones, por inmersión en una barbotina (15) o, como en el caso de recubrimientos de SiC, mediante deposición en fase vapor.

Una de las empresas que comercializa quemadores reticulados de mullita es Ecoceramics. En la Figura 4 se puede apreciar un quemador reticulado de Ecoceramics en funcionamiento.

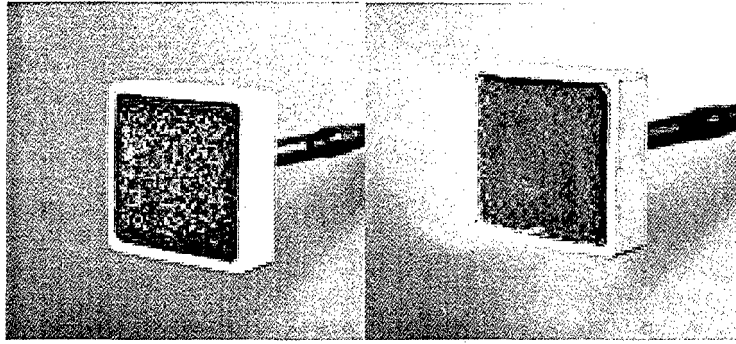


Fig 4. Quemador reticulado de Ecoceramics trabajando en modo radiante (izquierda) y en modo “llama azul” (derecha).

Placas Cerámicas Perforadas

Las placas cerámicas perforadas están formadas por un material cerámico de alta porosidad con un gran número de finos canales que atraviesan la placa transversalmente. El combustible atraviesa los canales desde una de las caras de la placa y se quema en la opuesta. Como en los casos anteriores, el material base de la placa debe ser refractario para que soporte las temperaturas $\geq 900^{\circ}\text{C}$, fácilmente alcanzadas en la superficie de combustión y, además, debe tener una alta porosidad para que se reduzca la conductividad térmica y aumente el rendimiento de la combustión (4). El material base de la placa puede ser cualquiera de los descritos en el apartado 2.2.1: cordierita, titanato de aluminio, alúmina, mullita, sílice amorfa, espodumena etc, (5,19-21) . Para incrementar la porosidad de las materias primas, se les añade productos formadores de porosidad, como pueden ser el carbón, las virutas de madera, el almidón, la celulosa o cualquier otro material que genere gases durante su descomposición a altas temperaturas. La proporción en peso del componente productor de porosidad debe estar dentro de ciertos límites. Si la cantidad de la carga orgánica es baja, la porosidad de la placa será demasiado pobre y se podrían producir retrocesos de la llama. Si, por el contrario, la cantidad de esa sustancia es demasiado elevada, el cuerpo obtenido no tendrá las propiedades mecánicas suficientes como para ser montado en el quemador. Un ejemplo de estos límites, se encuentran en la patente de Abe y col. (20), donde los límites mínimos y máximos de material formador de poros, que recomiendan para obtener un quemador cerámico de placa perforada, están entre el 25 y 40 % vol., respectivamente. Además, el tamaño de los poros en este tipo de placas, debe encontrarse en el rango 25-500 μm . Si el tamaño de los poros es inferior a 25 μm , se producen fuertes caídas de presión del gas al atravesar la placa y si, por el contrario, el tamaño excede las 500 μm , se produce una gran reducción de la resistencia a la fractura del material poroso.

Por otra parte, las propiedades mecánicas de estos materiales porosos, pueden mejorarse añadiendo fibras cerámicas, que suelen ser de alúmina y sílice, a las composiciones originales (21).

Hay distintos métodos para producir los canales característicos de este tipo de quemadores (Figura 5). Los canales pueden ser moldeados por prensado de la pasta cerámica, introduciendo la pasta en un molde con la forma final que se desea dar al quemador, o también, se pueden utilizar métodos de tecnología más avanzada como puede ser la perforación por láser (22).

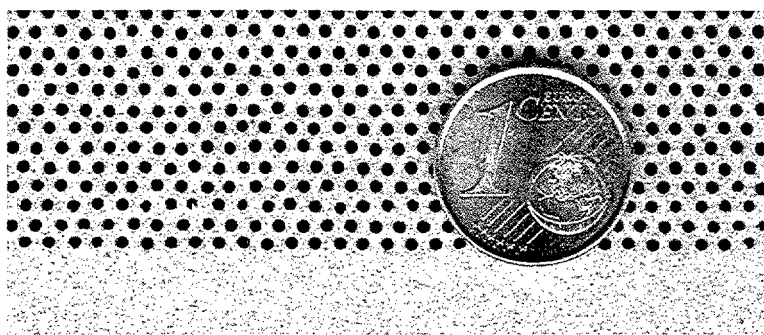


Fig. 5: Detalle de las placas perforadas producidas por Morgan Matroc S.A.

El diámetro de los canales es un parámetro muy importante y debe estar entre 0,05 y 5 mm para que funcione correctamente (20). Si el diámetro es menor de 0,05 mm es muy difícil que se produzca la combustión en la zona superior del canal, y si se produce, es incompleta. Además, los canales de diámetro demasiado pequeño se obstruyen fácilmente por los residuos de la combustión. Si el diámetro excede los 5 mm, se producen fenómenos de soplado, por los cuales las llamas se despegan de quemador, haciendo que la combustión sea inhomogénea, o el retroceso de la llama hacia las zonas inferiores del quemador. En el mercado pueden encontrarse diámetros de agujeros que varían entre los 0,5 y los 2 mm (20,23).

El espesor del quemador es también un factor a tener en cuenta. Si bien, debido a la baja conductividad térmica, la placa cerámica pudiera hacerse muy fina sin que hubiera transferencia de calor hacia las zonas metálicas de la cámara de combustión, no es aconsejable un espesor menor de 2 milímetros debido a la pobre resistencia mecánica que tendría el quemador. De igual forma, las placas cerámicas con espesores superiores a los 30 mm darían lugar a que no hubiera homogeneidad en la temperatura superficial del quemador (20). La geometría de los canales también puede variar según el quemador, siendo generalmente canales cónicos o cilíndricos.

Algunos autores modifican la composición del material base añadiendo componentes como litio, níquel, manganeso, cobalto titanio, cobre, hierro, cromo y vanadio en forma de

óxidos (21), que tienen un efecto catalítico sobre la combustión del gas y reducen la relación CO/CO_2 .

Uno de los aspectos más críticos perseguidos en estos quemadores es el aumento de la emisión de radiación desde la superficie. Para conseguirlo, estas se suelen recubrir con materiales de alta emisividad como puede ser grafito (24) o materiales de base metálica (25). Otra forma de aumentar la emisividad consiste en incrementar la superficie radiante. Hay diferentes patentes que proponen aumentar la superficie radiante mediante relieves moldeados en las placas. Estos relieves pueden ser romboédricos, triangulares o hexagonales (21,26-28) y se disponen en la superficie del quemador de distintas formas (Figura 6).

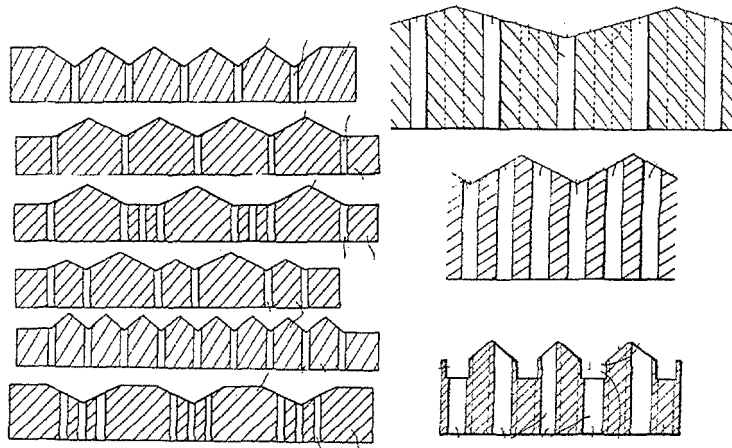


Fig. 6: Distintas configuraciones superficiales de las placas perforadas desarrolladas para aumentar la eficiencia de emisión de radiación. La zona rayada indica el material poroso (21,26-28).

Una de las empresas más importantes que comercializan este tipo de placas perforadas es Morgan Matroc S. A. (ahora Rascher España S.A.) ubicada en Barcelona. Esta empresa es la mayor productora de placas perforadas del mundo, fabrica placas cerámicas perforadas con distintas formas y de diversos materiales (Figura 7) para aplicaciones en quemadores tanto domésticos como industriales.

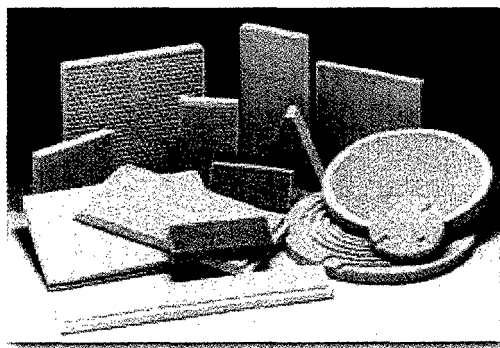


Fig. 7: Distintas placas cerámicas perforadas fabricadas en Morgan Matroc S.A.

Las aplicaciones domesticas de este tipo de placas son en calentadores, calderas, estufas catalíticas y cocinas de gas vitrocerámicas. En el campo industrial, se pueden encontrar en calefactores, secadoras de papel y textiles, etc.

Aparte de los quemadores cerámicos, en los que se centra esta memoria, existen también quemadores metálicos de gas. La principal ventaja de los quemadores metálicos frente a los cerámicos es su resistencia mecánica y su inconveniente es la oxidación. Las formas principales en las que aparecen son los perforados con agujeros o rejillas, como los que fabrica Kantal A.B. (Suecia), o de fibras metálicas, fabricados por N. V. Acotech S. A. (Bélgica). Los materiales base de estos quemadores son distintas aleaciones metálicas como aceros austeníticos, ferríticos, aleaciones de Fe-Cr-Al (FeCralloy) y Ni-Cr-Fe (Nicrofer). Al igual que los quemadores cerámicos, los metálicos pueden presentar distintas geometrías; planos, cónicos cilíndricos etc.

2.3 Combustión en los Quemadores Cerámicos

El quemado de combustibles gaseosos requiere la mezcla del gas con el elemento oxidante, normalmente el aire. Cada combustible gaseoso tiene unos límites de inflamabilidad máximo y mínimo que definen el contenido máximo y mínimo de combustible en la mezcla aire/gas para que ocurra la combustión. Una situación relevante es la de la combustión estequiométrica. En condiciones normales, la relación de volúmenes $V(O_2)/V(gas)$, para que se de la combustión estequiométrica, es igual a 2 en el caso del metano (CH_4) e igual a 5 para el propano (C_3H_8) (29). Si se asume que el aire está compuesto de oxígeno en $\approx 21\%$, se tiene que $V(aire)/V(CH_4)=9,52$ y $V(aire)/V(C_3H_8)=23,8$. Es raro que la combustión estequiométrica se dé en la práctica porque la mayoría de las veces, y debido a que el proceso de combustión no es siempre homogéneo en toda la mezcla, se obtienen otros componentes no deseados como son el CO, NO_x , hidrocarburos no quemados, etc. De entre todos, el CO es el más peligroso para la salud, pues este gas puede causar la muerte con niveles muy bajos de concentración. Afortunadamente, es bastante fácil mantener muy bajas las emisiones de CO, simplemente, asegurando un exceso de aire en la mezcla. Este exceso de aire, n , es un parámetro de la combustión y se define como:

$$n \equiv \frac{\text{volumen de aire total}}{\text{volumen de aire necesario para la combustión estequiométrica}}$$

donde el denominador es característico de cada gas, como se vio anteriormente. Los valores usuales de n son del orden de 1,2-1,3, lo que significa un 30 % de exceso de aire, de hecho, este valor es el óptimo para la eficiencia de la combustión y que las emisiones sean mínimas.

Otro parámetro importante en la combustión de quemadores cerámicos es la carga térmica, P , que se mide en kW/m^2 . Para que se dé una carga térmica determinada, los gases deben tener una cierta velocidad de salida o flujo. La relación entre P y la velocidad de los gases, u , depende de n y del valor calorífico neto, H , según la relación (30):

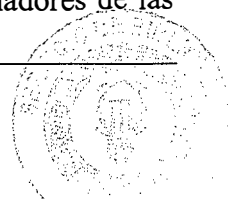
$$u = \frac{P}{H} \left(1 + s_{\text{CH}_4} \frac{1}{X_{\text{O}_2}} n \right) \quad [1]$$

siendo $X_{\text{O}_2} = 0.2094$ la fracción volumétrica de oxígeno en aire seco y $s_{\text{CH}_4} = 2.0028$ la cantidad volumétrica relativa de oxígeno necesaria para la combustión estequiométrica del metano. El valor calorífico neto del metano es $H = 35.9 \text{ MJ/nm}^3$ (30).

Cuando se produce la combustión de la mezcla, debido a la acción de un agente externo, como puede ser una chispa, aparecen las llamas características de estas reacciones exotérmicas. La velocidad de la llama, v , que se define como la velocidad con la que el frente de la llama se propaga hacia la fuente de la mezcla aire/gas, es otra característica de la combustión. La velocidad de la llama depende de varios factores (31) como la relación de aire n , la presión, la temperatura de la mezcla y la temperatura de la llama, entre otros. Para una relación de aire y una presión fijas, la velocidad de la llama aumenta con la temperatura de la mezcla y con la temperatura de la llama.

Se dice que el frente de llama es estable cuando la velocidad de la llama v es igual a la velocidad de salida de la mezcla de gases u . La propagación de un frente de llama depende de la posibilidad de que pueda alcanzar una temperatura mínima de ignición a la cual se produce la combustión química de la mezcla gas/aire. Si esta temperatura no se alcanza en algún punto, el frente de llama se propagará hacia algún otro punto posterior donde si pueda ocurrir la ignición.

Como se vio anteriormente, la combustión puede ser de tipo atmosférico, es decir, la mezcla gas/aire y la combustión se producen a la salida del quemador, sin posibilidad de cambiar la potencia radiante del quemador, y de tipo premezcla que proporciona un flujo continuo de la mezcla gas/aire hacia el orificio de salida, donde se produce la combustión. La segunda categoría se da en los quemadores tradicionales de premezcla parcial, tipo Bunsen (32), compuestos de una o varias boquillas, como pueden ser los quemadores de las cocinas de gas, en los que las boquillas están dispuestas en forma circular, o los quemadores de las



calderas domesticas para agua, formadas por varias hileras de boquillas por donde salen las típicas llamas azules.

Otros quemadores de premezcla son los quemadores radiantes, que pueden ser cerámicos o metálicos. La combustión en este tipo de quemadores, que suelen ser porosos, tienen varias ventajas respecto al otro tipo de quemadores de premezcla. La principal ventaja es el amplio rango de modulación de la carga térmica del quemador pues permiten variarla en un rango 1:20. Esto permite un considerable ahorro energético al poder usar el quemador con la carga térmica más eficiente, según el requerimiento del usuario. Otra ventaja principal es la baja emisión de NO_x en todo el rango de trabajo, debido a la pequeña longitud de la llamas, aun trabajando a altas cargas térmicas. Esto último da la posibilidad de construir cámaras de combustión compactas, lo cual reduce las pérdidas de energía y el tiempo de residencia de los gases calientes dentro de la cámara, disminuyéndose, de esta forma, la emisión de NO térmico.

Dependiendo de la carga térmica que se necesite, la velocidad de los gases deberá variar según la expresión [1]. Cuando la velocidad de salida de la mezcla es alta, se producen llamas azules alargadas y el frente de llama en este caso se aleja de la superficie del quemador. Se dice entonces que el quemador está trabajando en modo de llama azul. Cuando se reduce el flujo gas/aire a través del quemador, la velocidad de salida de la mezcla por los orificios de la superficie también se reduce. Esto hace que el frente de llama se establezca cerca de la salida de la mezcla y caliente el material cerámico, que se pone al rojo. Este es el modo denominado radiante.

Una forma de caracterizar los quemadores es dibujar su diagrama de trabajo (Figura 8), que representa el rango permitido de utilización en términos de la carga térmica, P , y de la relación de aire, n .

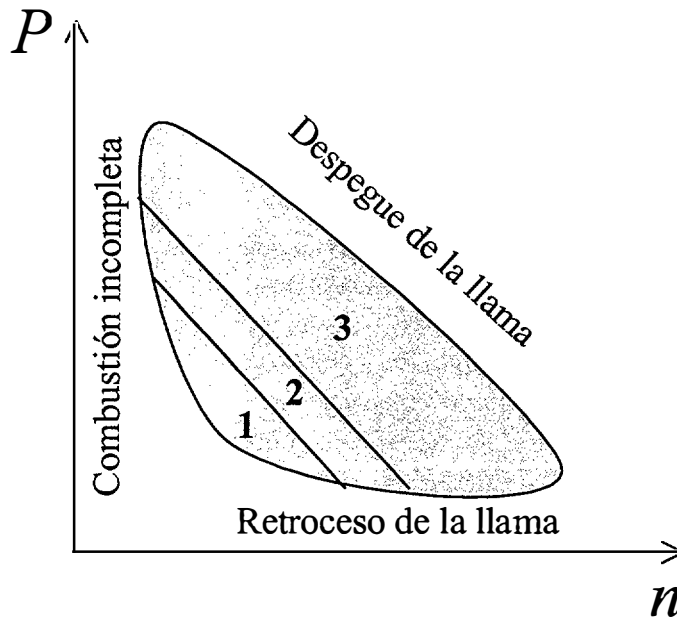


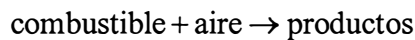
Fig. 8: Ejemplo de diagrama de trabajo de un quemador de gas.

Las zonas 1,2 y 3 del diagrama se corresponden con las situaciones de trabajo del quemador en modo radiante, modo transitorio y aparición de llamas azules, respectivamente, los cuales se explicarán en un apartado posterior.

A continuación, se describirán con mayor detalle los procesos que ocurren en la combustión de gases en quemadores cerámicos y los distintos modos de quemado de esos gases, que se pueden dar en el funcionamiento normal de un quemador cerámico de gas.

2.3.1 Química de la Combustión

El proceso de combustión se suele simplificar en una sola reacción:



Sin embargo, en el proceso de combustión se producen muchas reacciones intermedias. En la Figura 9 aparece la cadena de reacciones denominada C-1, usualmente utilizada en el estudio de la combustión del metano (33). Esta secuencia de reacciones fundamentales se suele utilizar en la simulación numérica de la combustión (30).

Esta serie de reacciones es el llamado *mecanismo esqueletal* de la combustión del metano en atmósfera de aire y consiste en 25 reacciones reversibles entre 16 componentes químicos. Por lo tanto, el metano reacciona con el oxígeno a través de distintas reacciones y componentes químicos intermedios para formar CO_2 y H_2O . Entre estos componentes se encuentran especies como los radicales O, H y OH.

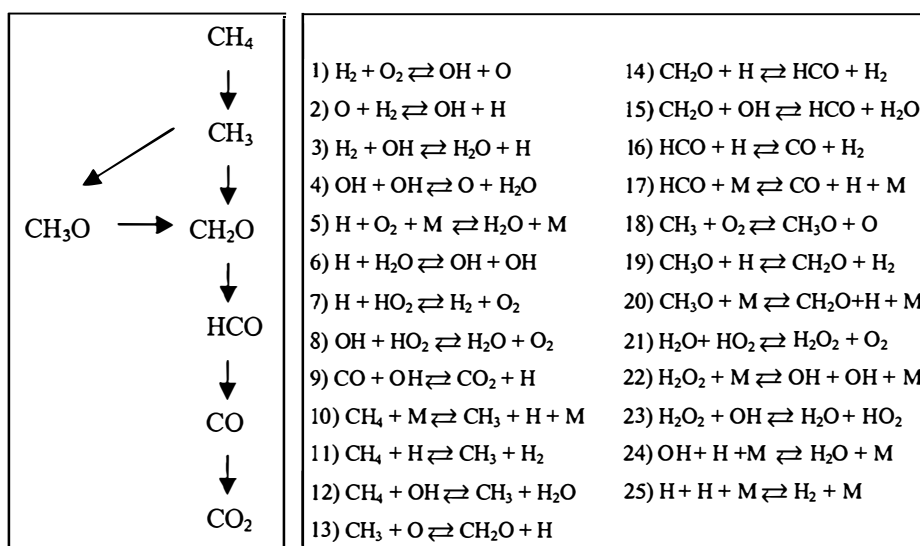


Fig. 9:Aproximación de la reacción de oxidación del metano en aire(33).

Hay numerosos trabajos que modelizan la combustión que ocurre en los quemadores de gas (34-42), utilizando varios parámetros de los quemadores y aproximaciones a las reacciones químicas como la C-1 (Fig. 9). Los parámetros fundamentales que se tienen en cuenta son la transferencia de calor que se produce entre el gas y el quemador, las propiedades radiativas del material cerámico, la presencia o no de fenómenos turbulentos y las ecuaciones de transporte. También se asume la conservación del momento y la masa. Las modelizaciones permiten estimar los perfiles de concentración de radicales, que de otra forma sería imposible evaluar. También se puede calcular la cantidad de especies nocivas como el CO o NO, que se producen en los distintos regímenes de trabajo del quemador, o la distribución de temperaturas en las distintas zonas del quemador. Estos datos facilitan el diseño del quemador para que se produzca una combustión eficiente y limpia.

2.3.2 Modos de Combustión en los Quemadores Cerámicos

El rango de modulación de un quemador está dividido en las tres regiones que se aprecian en el diagrama de trabajo de la Figura 8: una región de carga térmica baja, otra región de carga térmica intermedia y la última, de alta carga térmica. Para pasar de una región a otra, dada una relación de aire (normalmente entre 1,1 y 1,3), se varía la velocidad de la mezcla de gases. Las regiones estarán determinadas por la relación existente entre la velocidad de salida de los gases, u , y la velocidad de la llama, v . Estas tres regiones son descritas a continuación.

Modo de llama azul

El modo de llama azul se consigue cuando el quemador trabaja a cargas térmicas elevadas, entre 600 – 2000 kW/m². El aumento de la carga específica del quemador supone el incremento de la velocidad de salida de los gases, que se hace mayor que la velocidad de la llama. Esto produce un aumento en la longitud de la llama hasta desprenderse de la superficie del quemador. Previamente, la longitud de la llamita que se produce en cada poro o agujero va aumentando y se van uniendo a las llamas adyacentes hasta formar una llama uniforme de color azul, a cierta distancia del quemador, como se aprecia en la Figura 10. La longitud de la llama azul puede variar desde 3 mm hasta 20 mm, dependiendo del nivel de carga térmica (30).

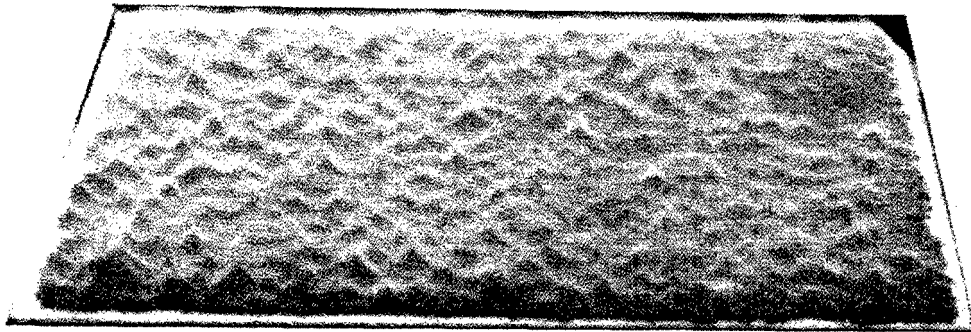


Fig. 10: Quemador reticulado de Ecoceramics funcionando en el modo de llama azul (30).

En este modo de trabajo, el quemador cerámico está sujeto a temperaturas en su superficie de alrededor de 750°C, es decir, bastante moderadas. Las especies químicas que son susceptibles de degradar el material cerámico no le afectan, pues la combustión se produce bastante lejos de la superficie.

Modo transitorio

Cuando la velocidad de la mezcla de gases aumenta hasta valores cercanos a los de la velocidad de la llama ($P \cong 400 - 600 \text{ kW/m}^2$) aparecen dos tipos de comportamiento en la llama. El medio poroso sobre el que ocurre la combustión no suele ser homogéneo, lo que da lugar a variaciones de la velocidad de la mezcla a la salida del medio poroso. Las diferencias locales de la velocidad de la mezcla son pequeñas si el quemador trabaja a cargas pequeñas. Sin embargo, para cargas térmicas mayores, cuando la velocidad de la mezcla se aproxima a la velocidad de combustión adiabática, la velocidad local de la mezcla puede ser mayor en

algunos puntos y menor en otros que la velocidad de combustión adiabática. Esto significa que, en determinadas zonas, la llama se estabiliza cerca de la superficie del quemador mientras que en otras, se aprecian llamas azules tipo Bunsen, como puede observarse en la Figura 11.



Fig. 11: Quemador reticulado de Ecoceramics trabajando en el modo transitorio (30).

La resistencia al flujo se verá incrementada localmente en los puntos donde la velocidad de la mezcla sea menor que la velocidad de la llama, ya que, esto crea un calentamiento local de la zona. Este calentamiento provoca una caída de presión en esas zonas, produciéndose un gradiente de caída de presiones en la placa y por lo tanto, una variación de la carga térmica del quemador de un punto a otro.

Modo Radiante

Cuando se opera a cargas térmicas bajas ($P \cong 100 - 400 \text{ kW/m}^2$), la velocidad de mezcla u es menor que la velocidad de la llama v . Todo quemador radiante, al encenderse, comienza funcionando en modo azul, lo que significa altas u , para después, ir disminuyendo la velocidad de la mezcla, lo que provoca que el frente de llama vaya retrocediendo hasta que alcanza la superficie del quemador. En esta superficie, la llama se estabiliza debido a que la v disminuye hasta igualarse con la velocidad de salida de la mezcla u . La velocidad v disminuye porque la llama transfiere energía al quemador y, al hacerlo, reduce su temperatura. De esta forma, el quemador, aumenta su temperatura y comienza a emitir energía a los alrededores en forma de radiación. En la Figura 12 puede apreciarse el aspecto que adquiere el quemador en estas condiciones de combustión.

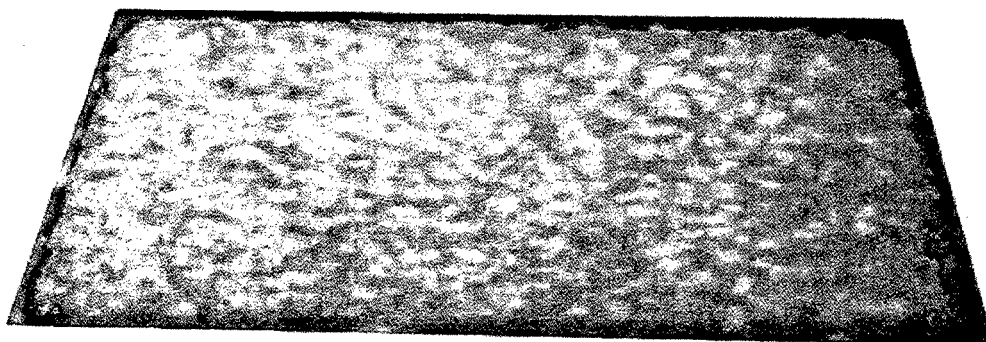


Fig. 12: Quemador reticulado de Ecoceramics operando en modo radiante (30).

Como la temperatura de la llama ha disminuido, la relación de producción térmica de NO_x se reduce significativamente. En el caso de materiales cerámicos reticulados, la llama que se produce está formada por la coalescencia de pequeñas llamas cerca de la superficie del quemador (30). Esta coalescencia, sin embargo, no se produce en el caso de los quemadores cerámicos perforados, salvo que el diámetro de los orificios de salida del gas sea inferior a 0,6 mm (35). En los demás casos, se produce unas pequeñas llamas asociadas a cada orificio de salida, que no interaccionan con las llamas de los orificios adyacentes (43).

La emisividad del material es un parámetro a tener en cuenta cuando el quemador trabaja en este régimen. Cuanto menor es la emisividad de un material mayor es la temperatura que alcanza la superficie radiante, para una carga térmica dada, y consecuentemente, la temperatura del gas dentro del quemador también aumenta. Esto indica que la llama se estabilizará más cerca de la superficie radiante, o en parte, dentro del quemador. El efecto de enfriamiento la llama es mayor cuando ésta se estabiliza parcialmente dentro del quemador, ya que, de esta forma, se puede ceder energía al quemador antes y después de la zona donde se esta produciendo la combustión (30). En casos extremos, cuando el diámetro del orificio es demasiado grande o se trabaja con cargas térmicas bajas, la llama no llega a estabilizarse en las zonas cercanas a la superficie y penetra hasta que se produce un retroceso explosivo de llama y el quemador deja de funcionar. Por el contrario, cuando el diámetro del canal es demasiado pequeño, la llama puede ceder tanta energía al material, que no pueda mantenerse y se apague (20,31).

La modelización del quemador funcionando en este régimen permite conocer cómo serán los gradientes de temperatura del gas y del material, la distribución de las especies químicas que reaccionan y de los productos de la reacción. Al igual que en los modos de trabajo anteriores, estos parámetros dependerán del tipo de quemador con el que se trabaje y

las condiciones de la combustión, es decir, carga del quemador, tipo de gas, relación de la mezcla etc.

Como se dijo en apartados anteriores la modelización, también permite conocer los perfiles de concentración de especies como CO, CO₂, H₂O, NO_x, que dan idea de la eficiencia y seguridad de la combustión. También se pueden obtener los perfiles de concentración de las especies como O, OH o H susceptibles de degradar el material de los quemadores. En la Figura 13, se pueden apreciar los perfiles de concentración de distintas especies de un quemador radiante reticulado (30).

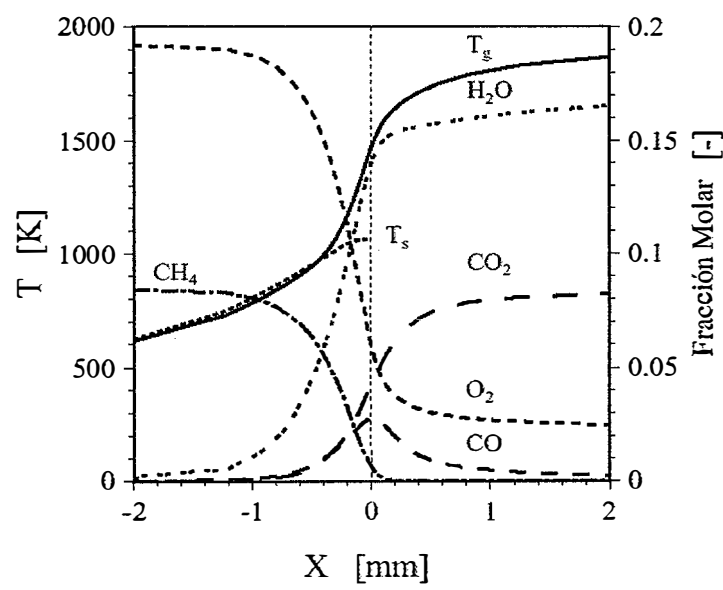


Fig.13:Ejemplo de perfiles de concentración de distintas especies y temperaturas del gas (T_g) y del sólido (T_s), en función de la distancia a la superficie del quemador (30).

Los radicales aparecen en la superficie exterior del quemador, aunque, cuando la llama penetra dentro del quemador, también aparecen en la zona interior, pero en una extensión menor ($\approx 200 \mu m$) (41a). En la Figura 14, se puede observar el perfil de concentración de radicales obtenido por Rumminger (41b) al modelizar la combustión en modo radiante.

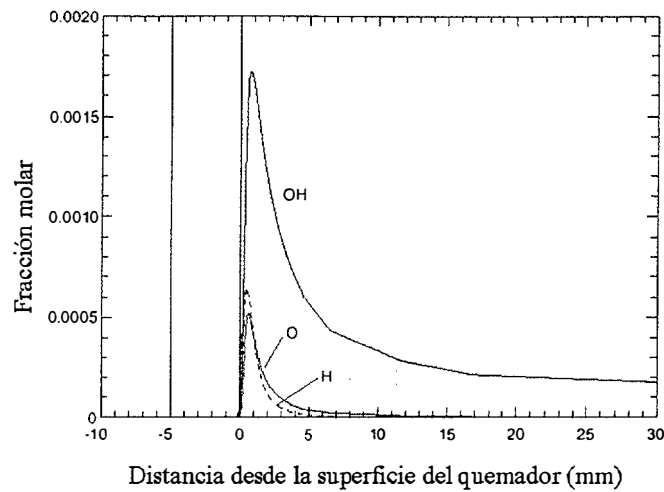


Fig.14: Perfil de concentración de radicales en función de la distancia a la superficie de un quemador reticulado trabajando en modo radiante.(41b).

Estas especies se suelen encontrar en concentraciones, expresadas en fracciones molares, del orden de 10^{-3} - 10^{-8} , y aunque son al menos un orden de magnitud inferiores a la concentración de especies como el CO, que normalmente se encuentra en una fracción molar máxima $n_{max}=0.02$, pueden actuar de forma negativa sobre el material.

La magnitud de los parámetros, que definen si un quemador está trabajando en un modo de combustión determinado, varían de un tipo de quemador a otro. Esto afecta a los modos de combustión que pueden darse en dos quemadores distintos para una misma carga térmica; un tipo de quemador puede encontrarse en modo radiante mientras que otro no llega a estabilizar la llama en la superficie.

2.4 Degradación de los Quemadores Cerámicos

La vida de un quemador se puede definir como “El tiempo durante el cual el quemador, instalado según las especificaciones del fabricante y trabajando bajo condiciones de operación normales, mantiene sus funciones completamente” (44). Si el funcionamiento de un quemador es evaluado siguiendo las pautas de seguridad, se considera que su vida de trabajo se termina cuando cualquiera de las siguientes condiciones tiene lugar.

- Las emisiones de CO, NO_x o gas sin quemar exceden los límites legales. En el caso del CO es de 1000 ó 2000 ppm y entre 70 y 260 mg/kWh, para el NO. (45).
- Las emisiones anteriores exceden los valores iniciales en un 25% (siempre y cuando las emisiones estén por debajo de los límites legales).
- Cuando ocurre un daño mecánico de las placas.

-
- Cuando aparecen “puntos calientes”, “explosiones de retroceso de llama”, “desprendimiento de la llama” o “apagado de la llama”.
 - Cuando la transferencia de calor se reduce en un 25%.
 - Cuando hay una pérdida de homogeneidad de la longitud de las llamas.

Los fallos del quemador pueden estar relacionados con fallos en el aporte de la mezcla combustible o con la degradación del material que lo forma. Dentro de este segundo supuesto se hallan distintos mecanismos que lo producen, como se verá a continuación.

Fusión

Se produce cuando, en algún punto del quemador, se dan temperaturas lo suficientemente altas como para alcanzar la fusión del material. Es importante recordar que, en cualquier composición de la placa cerámica, suele haber un cierto número de impurezas que generalmente disminuyen el punto de fusión del material.

Una fusión localizada puede producir deformaciones puntuales y, al mismo tiempo, un sobrecalentamiento local provocando los subsiguientes fenómenos de fusión. Este tipo de calentamientos locales se conocen como “puntos calientes” (46).

Fluencia

Si hay fases vítreas y la superficie del quemador alcanza temperaturas próximas a la de fusión, pueden ocurrir fenómenos de reblandecimiento y migración de esas fases. Este es el fenómeno denominado fluencia térmica. La causa fundamental es la reducción de la viscosidad de las fases vítreas al aumentar la temperatura.

Para incrementar la resistencia del material a la fluencia, existe la posibilidad de usar aditivos, en la producción del material, que modifiquen la relación viscosidad/temperatura.

Crecimiento Subcrítico de Grietas

Consiste en el crecimiento lento de las microgrietas presentes en el material. Cuando una de estas grietas alcanza la longitud llamada crítica, ocurre la fractura de la placa. Este fenómeno puede ocurrir debido a la exposición a temperaturas elevadas, niveles de esfuerzo moderados, ambientes químicamente activos o el ciclado térmico. Los quemadores funcionan en ciclos térmicos de bajas y altas temperaturas, esto hace que el material este sujeto a choques térmicos de distinta intensidad, provocando el crecimiento de las grietas por tensiones de origen térmico. Otro efecto del ciclado térmico es que, ciertas fases presentes en las placas, como son el cuarzo o la cristobalita, muestran transiciones de fase a determinadas

temperaturas, lo que provoca un cambio brusco del coeficiente de dilatación térmica que lleva a la formación de microgrietas.

La porosidad interna (47) ejerce como barrera al crecimiento de las grietas, pues relaja tensiones residuales. Por otro lado, un tamaño de grano demasiado grande puede tener una influencia negativa ya que actúa como defecto crítico.

Degradación Química

Oxidación

En el caso de los quemadores cerámicos, la oxidación no suele ser un problema para su vida de trabajo. La razón es que, generalmente, los materiales cerámicos empleados son óxidos estables. En el caso del SiSiC (carburo de silicio infiltrado con silicio) (48), sometido a pruebas de oxidación estática durante 49 h a una temperatura de 1350°C, no se observó evidencia de daño, aunque se probó la oxidación del silicio. En los quemadores fabricados con materiales metálicos, suele ser el mecanismo principal de degradación (49), fundamentalmente cuando se produce el desprendimiento de la capa oxidica.

Reducción

Los materiales cerámicos oxídicos, sin embargo, son susceptibles de sufrir la reducción de alguno de sus componentes por parte de las especies químicas que se forman en la combustión. Concretamente, el CO (50), hidrógeno diatómico (51) y monoatómico (52) reducen la sílice presente en los óxidos cerámicos produciendo SiO gas y H₂O gas. Esto provoca cambios estructurales y de las fases presentes en la superficie del quemador donde la concentraciones de estas especies son mayores. Esta forma de degradación será tratada de una forma más amplia en capítulos posteriores.

Ambiente y diseño de la cámara de Combustión

El ambiente de la cámara de combustión es un ambiente sucio, lo que provoca la precipitación de partículas de suciedad, como hollín o material desprendido de las distintas partes de la cámara, como puede ser el intercambiador de calor. Estas partículas, al depositarse sobre el quemador, producen el taponamiento de los poros o canales de la placa como puede apreciarse en la Figura 15. Este taponamiento provoca una combustión inhomogénea en la zona formándose los puntos calientes.

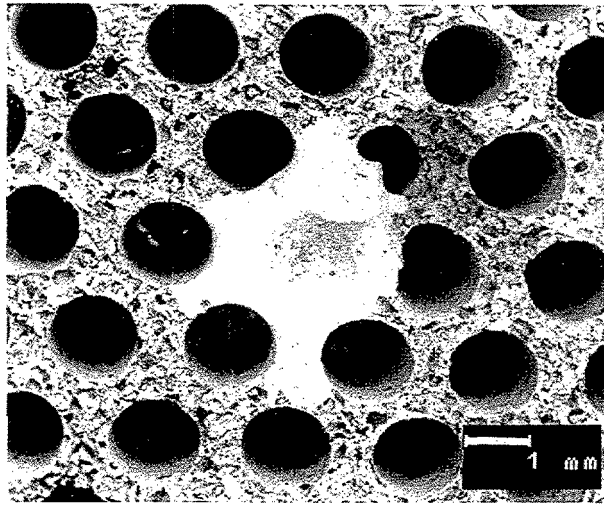


Fig. 15: Canal taponado por la fusión de una impureza desprendida de la cámara de combustión.

El que la combustión no sea en un recinto abierto, da lugar a problemas de re-radiación de la energía hacia el quemador, por parte de los distintos componentes de la cámara, como puede ser el intercambiador de calor. La re-radiación hace que la superficie del quemador este más caliente, modificándose los parámetros de la combustión.

La consecuencia más drástica de la degradación de los quemadores es el fenómeno de la explosión de retroceso de llama. En la Figura 16 se puede apreciar un esquema del proceso de explosión por el retroceso de la llama.

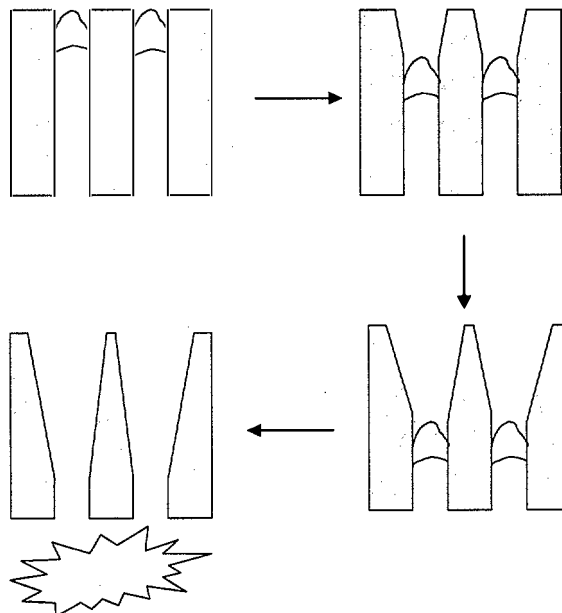


Fig. 16: Esquema de la evolución temporal de la degradación del quemador y el fenómeno de explosión de retroceso de llama a que da lugar.

La degradación de los canales, o de los poros, hace que la llama tenga menos material para disipar su energía, alcanzándose la combustión estable en una zona más interior del

quemador. Este proceso se va repitiendo con el tiempo de trabajo del quemador, según se va degradando, hasta que llega un momento en que la llama no puede estabilizarse dentro de los canales y llega a la zona inferior donde se produce la explosión. En ese momento, el quemador deja de funcionar y, en el caso de los quemadores cerámicos, suele suponer la rotura de la placa radiante.



2.5 Referencias

1. I. M. Lachman, R. N. McNally, "Monolithic Honeycomb Supports for Catalysis", *Chem. Eng. Progress*, **81** 29-31 (1985).
2. R. Heck, R. Ferrauto, "Automotive Catalysts", *Automotive Engineering*, 93-96, Febrero (1996).
3. M. Arai, K. Amagai, T. Mogi, "Catalytic Combustion of Pre-Vaporized Liquid Fuel", *J. Energy Resources Tech.*, **123**, 44-49, (2001).
4. J. K. Kilham and E. P. Laningan, "A Study of the Mechanism of Radiant Burners" *Gas Council Research Communication GC167, I. G. E. Journal*-October (1970), pp. 700-713..
5. L. Ticó, "Infrared Clean and Efficient Heat at the Speed of Light", *Global Ceramic Review* **4/98**, 12 (1998/99).
6. F. P. Incropera y D. P. Dewitt, "Fundamentos de Transferencia de Calor" Pearson Educación, México, 1996.
7. Bone y McCourt "Flameless Combustion", *J. Franklin Inst.* 101-131, (1912).
8. S. Cimino, R. Pirone y L. Lisi, "Zirconia Supported LaMnO₃ Monoliths for the Catalytic Combustion of Methane", *Appl. Catal. B*, **35**, 243-254, (2002).
9. I. M. Rodgers y K. M. Long, "Premixed Gas Burner", Patente de EEUU, N° 555520536 5/1996.
10. T. W. Tong, S. B. Sathe y R. E. Peck, "Porous Radiant Burners Having Increased Radiant Output, Patente de EEUU, N° 4977111 12/1990.
11. A. Holowczenko, "Method for Making an Infrared Burner", Patente Europea N° 0397591A1 11/1990.
12. N. M. Otto, "Infrared Burner", Patente Europea N° 032674A2 8/90
13. T. M. Smith, "Infra-red Heating", Patente de EEUU, N° 5090898 2/1992.
14. J. R. Morris, N. H. Burlingame, "Dual Structure Infrared Surface Combustion Burner", Patente de EEUU, N° 4889481 12/1989.
15. J. R. Morris, "Coated Ceramic Structure and Method of Making Same", Patente de EEUU, N° 4568595 2/1986.
16. F. Ahmady, "Infrared Heater for Fluid Immersion Apparatus", Patente de EEUU, N° 4900245 2/1990.

17. I. M. Rodgers, “Gas Burner with Radiant Retention Head” Patente de EEUU, N° 5562440 10/1996.
18. M. W. Gordon, M. Zlatkin, K. A. Bauer y K. D. Oswald, “Ceramic Foam Low Emissions Burner for Natural Gas-Fired Residential Appliances”, Patente de EEUU, N° 5511974 4/1996.
19. H. Kato y T. Yamana, “Ceramic Burner Plate for Gas Combustion”, Patente de EEUU, N° 4640261 2/1987.
20. F. Abe, H. Hasegawa, T. Fujita y M. Maeda, “High Temperature Surface Combustion Burner”, Patente de EEUU, N° 4673349 6/1987.
21. T. Mihara, T. Kusuda, K. Noma y H. Taki, “Ceramic Burner Plate”, Patente de EEUU, N° 4504218 3/1985.
22. R. Luedi, “Flame Retention Baffle Mfr. For Radiant Burner – Forming Ceramic Body by Plasma Injection and Boring Channels for Fuel and Air mix by Laser Beam”, Patente europea 536706A2 4/1993.
23. R. D. LaFontaine, “Method of Forming Radiant Fiber Burner”, Patente de EEUU, N° 5447666 9/1995.
24. T. W. Tong y W. Li, “Enhancement of Thermal Emission From Porous Radiant Burners”, *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **52**, [2], 235-248, (1995).
25. F. Akio, M. Masao, “Ceramic Gas Burner With High Infrared radiation”, patente japonesa JP61014189 1/1986.
26. M. Kito y T. Nomura, “Infrared Radiation Gas Burner Plate”, Patente de EEUU, N° 4340357 7/1982.
27. M. Kito y T. Nomura, “Infrared Radiation Gas Burner Plate”, Patente de Reino Unido N° 2068527A 8/1981.
28. S. Naito, “Infrared Gas Burner Plate” Patente de EEUU, N° 4063873 12/1977.
29. J.F. Griffiths y J. A. Barnard. “Flame and Combustion”, Third Edition', Blackie Academic and Professional, London, 1995.
30. P. H. Bouma, “Methane-air Combustion on Ceramic Foam Surface Burners”, Memoria de Tesis Doctoral. Eindhoven University of Technology, 1997.
31. J. M. Desantes y M. Lapuerta, “Fundamentos de Combustion”. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1991.
32. G. Salvi y A. Fiumara, “La Combustión”, Dossat, Madrid, 1975.

-
33. M. B. Smooke, "Reduced Kinetics Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-Air Flames", *Lecture Notes in Physics*, 384, Springer Verlag, 1991.
 34. P. H. Bouma y L. P. H. De Goey, "Premixed Combustion on Ceramic Foam Burners", *Combust. Flame*, **119**, 133-43, (1999).
 35. L. P. H. De Goey, L. M. T. Somers, W. M. M. L. Bosch y R. M. M. Mallens, "Modelling of the Small Scale Structure of Flat Burner Stabilized Flames", *Combust. Sci. and Tech.* **104**, 387-400, (1995).
 36. P. F. Hsu y R. D. Matthews, "The Necessity of Using Detailed Kinetics in Models for Premixed Combustion Within Porous Media", *Combust. Flame*, **93**, 457-466, (1993).
 37. R. Tanaka, M. Shinoda y N. Arai, "Combustion Characteristics of a Heat-Recirculating Burner Using a Low-Calorific-Fuel", *Energy Conversion and Management*, **42**, 1897-1907, (2001).
 38. J. A. Van Oijen, F. A. Lammers y L. P. H. De Goey, "Modeling of Complex Premixed Burner Systems by Using Flamelet-Generated Manifolds", *Combust. Flame*, **127**, 2124-2134, (2001).
 39. C. L. Hackert, J. L. Ellzey y O. A. Ezekoye, "Combustion and Heat Transfer in Model Two-Dimensional Porous Burners", *Combust. Flame*, **116**, 177-191, (1999).
 40. R. Mital, J. P. Gore y R. Viskanta, "A Study of the Structure of Submerged Reaction Zone in Porous Ceramic Radiant Burners", *Combust. Flame*, **111**, 175-184, (1997).
 41. a) P. H. Bouma, "Premixed Combustion on Ceramic Foam Burners", Informe N° 57 del Proyecto Lifeburn, 2001. b) M. D. Rumminger, "Numerical and Experimental Investigation of Heat Transfer and Pollutant Formation in Porous Direct-Fired Radiant Burners", Memoria de Tesis Doctoral, Universidad de California, Berkeley, 1996.
 42. J. L. Lannutti y R. A. Rapp, "Degradation of Radiant Ceramics Structures in Combustion Atmospheres", *GRI-report*, 92/0408, 1992.
 43. R. Marin y L. Díaz, "Modeling Operating Condition in CSH burners", Informe N° 47 del Proyecto Lifeburn, 2000.
 44. "Project Proposal on Lifetime Burners", Report by the Expert Group on Lifetime Burners, Project Committee 4 of CERG, 1995.
 45. Comunicación personal de R. Marin (Ikerlan, Vitoria) y Elisa Costa (Catim, Portugal).
 46. G. Wang y J. L. Lannutti, "Surface Cavity Microenvironments in a Porous Ceramic Radiant Burner", *Combust. Sci. and Tech.* **95**, 277-311, (1994).

47. W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann. "Introduction to Ceramics". John Wiley and Sons, 1976.
48. I. Alliat, A. J. Jickles, A. E. Segall, "Thermal Fatigue Performance of the Three SiSiC Ceramics For Gas Fired Heating Systems". International Gas Research Conference. 1995.
49. J. Jedlinski, "The oxidation behaviour of FeCrAl "alumina forming" alloys at high temperatures", *Solid State Ionics*, **101-103** (1997), pp 1033 – 1040.
50. R. E. Wright y H. I. Wolff, "Refractory Problems in Production of Hydrogen by Pyrolysis of Natural Gas", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **31**, [2], 31-38, (1947).
51. M. S. Crowley, "Hydrogen-Silica Reactions in Refractories", *Ceram. Bull.* **46**, [7], 679-682, (1967).
52. J. L. Lannutti y R. A. Rapp, "Degradation of Radiant Ceramics Structures in Combustion Atmospheres", *GRI-report*, 93/0435, 1994.

Capítulo 3

Caracterización de las Placas

3.1 Introducción

Una de las aplicaciones, enumeradas en el Capítulo anterior, de los quemadores radiantes es el uso en calderas domésticas mixtas de agua caliente y calefacción. Dentro del proyecto europeo “Lifeburn” en el que se ha desarrollado esta tesis se han probado tres tipos de placas radiantes desarrolladas por la empresa Morgan Matroc, S. A., que pertenecen al grupo de las placas cerámicas perforadas. Estas placas corresponden a dos composiciones distintas denominadas comercialmente G908 y G908R. De la composición G908R hay dos tipos de placas que se diferencian en el diámetro de los canales. Las tres clases de placas se denominarán, a lo largo de la memoria, como Placa I, Placa II y Placa III, respectivamente.

3.2 Procesado Industrial de las Placas

El conformado industrial de las placas cerámicas producidas por Morgan Matroc S.A., consta de varias fases. A continuación, se describen brevemente cada una de ellas:

Fase de Elección de Materias Primas. Las materias primas se eligen en las proporciones adecuadas según las propiedades finales que se le requieran al material. Generalmente son mezclas de caolines y talcos, ajustando las composiciones, cuando es preciso, con Al_2O_3 y MgO .

Fase de Mezclado. Las materias primas se mezclan con la carga orgánica y agua, en una mezcladora, hasta conseguir la humedad necesaria, para obtener la plasticidad adecuada para la extrusión.

Fase de Extrusión. La mezcla es extruída en vacío y cortada a las dimensiones adecuadas.

Fase de Prensado. Las placas se conforman mecánicamente para conseguir la estructura de canales que atraviesan la placa.

Fase de Secado. Se realiza de forma controlada en dos etapas.

Fase de Cocción. Las placas secas son introducidas en un horno túnel continuo. Durante el recorrido, las placas pasan por distintas temperaturas en las que se quema la carga orgánica y las materias primas van reaccionando, hasta llegar a la temperatura máxima, que generalmente no excede los 1300°C.

Fase de Mecanizado. Finalmente, las placas se rectifican para ajustar sus dimensiones a las requeridas por el fabricante del quemador.

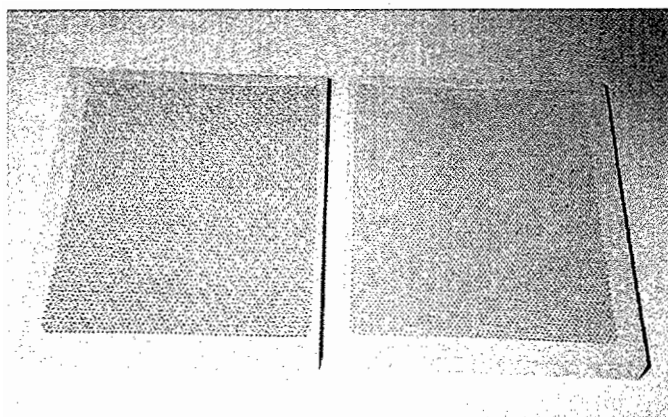


Fig. 1: Ejemplo de las placas producidas según el proceso anterior. Izquierda; parte inferior de la placa. Derecha; parte superior.

Las dimensiones de las placas estudiadas son, aproximadamente, 13 x 16,1 x 1,5 en cm. Las placas (Fig. 1) son planas en su parte superior, pero en su parte inferior presentan un relieve característico que facilita a la distribución de la mezcla de gas.

3.3 Evolución de las Fases

El material base de las placas (I, II y III) se procesó industrialmente a partir de las materias primas. Para evidenciar el cambio que se produce en las fases cristalinas presentes en las materias primas durante el proceso de cocción, se ha seguido la evolución de una formulación modelo mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y análisis térmico

diferencial (ATD). El análisis térmico diferencial y gravimétrico se realizó en un equipo Netzsch STA409 entre temperatura ambiente y 1300°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro Siemens D5000 utilizando la radiación de la línea K_{α} del Cu filtrada con ventana de Ni, siendo las aperturas de salida y entrada de 0,27 mm. Las muestras se molieron en mortero de ágata y se analizaron en el rango 2θ entre 5° y 70°, a una velocidad de barrido de 2° min⁻¹. La identificación de las fases se realizó comparando los espectros obtenidos con los datos de referencia PDF (Powder Diffraction Files) compilados por el ICDD (International Centre for Diffraction Data).

En la Figura 2 se muestra un difractograma típico de la pasta analizada, que consiste básicamente en caolín y talco, con un contenido importante de cuarzo presente como impureza en las materias primas, como demuestra la adscripción de las fases.

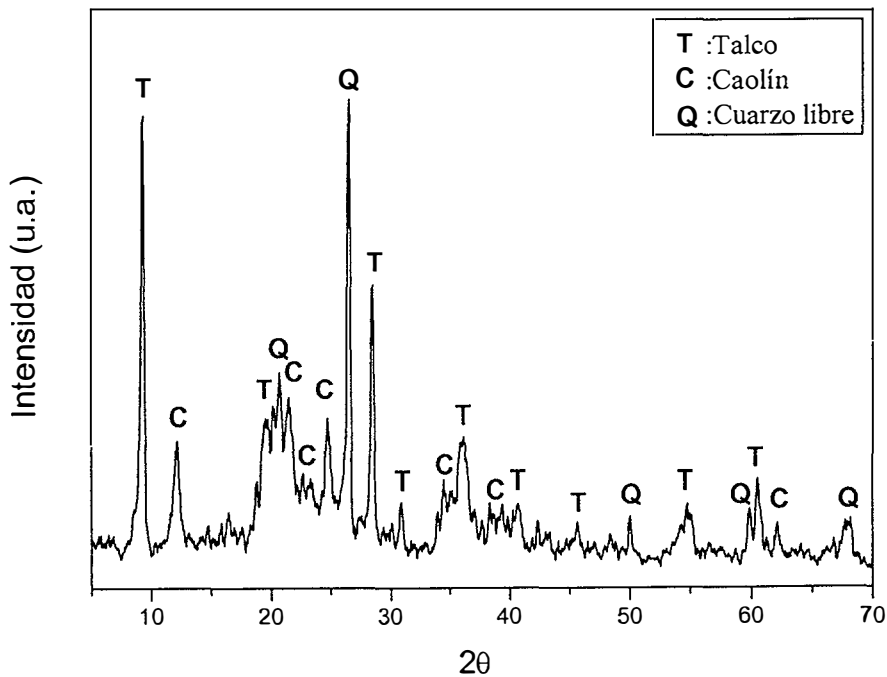


Fig. 2: Diagrama de rayos X de la mezcla de materias primas base.

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico de la misma composición se representa en la Figura 3. Previamente, la pasta se sometió a un tratamiento a 500°C durante 1,5 h para eliminar el agua y la carga orgánica adicionadas.

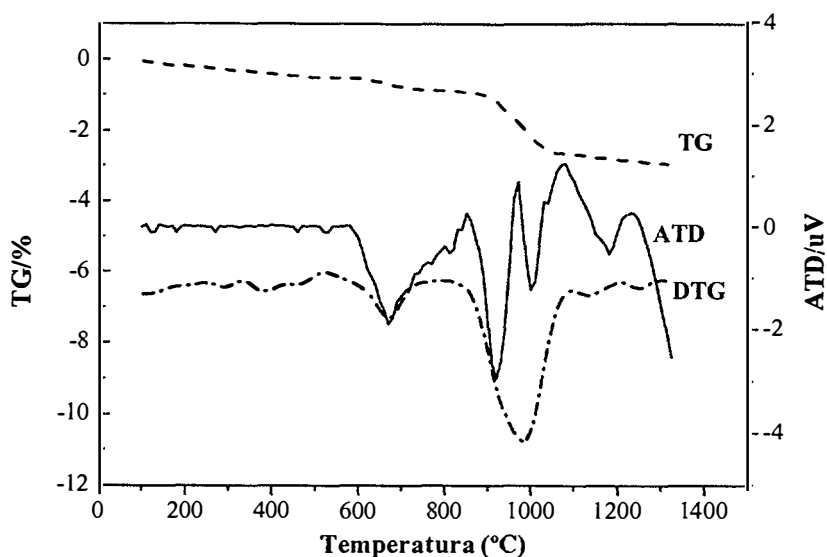


Fig. 3: Análisis térmico diferencial (ATD), termogravimétrico (TG) y su derivada (DTG) de la mezcla de las materias primas, precalcinada a 500°C durante 1,30 h.

El estudio térmico diferencial y termogravimétrico de materias primas formadoras de cordierita ha sido tratado ampliamente en la bibliografía (1-4), pudiéndose destacar el trabajo de M. Raigón (5), donde analiza extensamente, y por separado, el comportamiento de diversas materias primas. Basado en su trabajo y en el de los otros autores, se pueden discutir el significado de los distintos picos que aparecen en la Figura 3.

El pico endotérmico de la curva de ATD, centrado en 680°C, que abarca desde 600 a 750°C y está asociado con la pérdida de masa que se evidencia en la curva TG/DTG, se debe a la deshidroxilación del agua estructural de la caolinita (6,7). La caolinita también puede estar presente como impureza del talco. Mediante este proceso comienza a formarse la “metacaolinita” por destrucción de la estructura cristalina de la caolinita, aunque sigue existiendo cierto grado de ordenamiento (8,9). Este pico endotérmico también puede estar asociado a la transición de $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo.

La curva de ATD presenta, en la zona de 900 – 1000°C, la superposición de un pico endotérmico ancho con un pico exotérmico, situado en el centro de aquel. El pico endotérmico está asociado a una pérdida de masa apreciable, lo que hace posible identificarle con el proceso de deshidroxilación del talco, que procede según la reacción (10,11):



La destrucción de la estructura cristalina de este silicato da lugar a la formación de nuevas fases, como son la protoenstatita y la sílice amorfa, que posteriormente cristaliza como cristobalita.

El pico exotérmico que se encuentra a 985 °C es característico de la caolinita. La presencia de este pico indica que la caolinita está bien cristalizada (6,12). Este efecto es producido por la reorganización cristalina que precede a la formación de silicatos estables a alta temperatura. Algunos autores lo relacionan con el cambio de coordinación del Al, pasando de una pentaédrica y tetraédrica, presentes en la metacaolinita, la coordinación octaédrica más estable (8,9).

A continuación, desde los 1000°C a los 1250°C, hay una zona donde se dan las formaciones de la cristobalita y la cordierita. La cordierita se forma por la reacción entre la protoenstatita, la sílice y la “premulita” (8) resultantes de la descomposición del caolín. A partir de los 1250°C, se comienza a observar el efecto endotérmico de la fusión. Además, la formación/descomposición de cada una de estas fases puede estimarse por los análisis de difracción de rayos X realizados a distintas temperaturas de tratamiento. Para ello, las muestras se mantenían durante 1 h a la temperatura deseada siendo la velocidad de calentamiento de 10°C/min. En la Figura 4 se recogen los diagramas de difracción de rayos X más característicos. En la muestra tratada a 550°C, han desaparecido los picos correspondientes a la caolinita, lo que indica la descomposición de este silicato laminar, aunque según el ATD, a esta temperatura está empezando a descomponerse y no terminaría hasta los 750°C (Fig. 3). Esta diferencia de temperatura se debe al tiempo de permanencia a la temperatura de tratamiento seleccionada. A los 920°C, en total acuerdo con el ATD, los picos característicos de difracción del talco han desaparecido y se empiezan a observar pequeñas líneas de difracción correspondientes a la protoenstatita, producto de descomposición del talco, y otros picos pequeños asociados a la cristobalita a 970°C, se ha terminado de descomponer la caolinita, como también se refleja en el ATD, y aparecen unos débiles picos de difracción asociados a la mulita. Se observa también como el ruido de fondo del diagrama de difracción aumenta al incrementar la temperatura de tratamiento, lo que se asocia a la formación de una fase amorfa, rica en sílice, procedente de la descomposición térmica del talco y de la caolinita. A partir de 1060°C, y coincidiendo con lo picos del ATD de esa zona del termograma, la sílice amorfa cristaliza como cristobalita, la intensidad de los picos del cuarzo se reduce y comienza a formarse cordierita, que aumenta la intensidad de sus picos al

subir la temperatura. Las fases finales mayoritarias son la cordierita y cristobalita, quedando como fases minoritarias el cuarzo y la protoenstatita, para esta particular formulación.

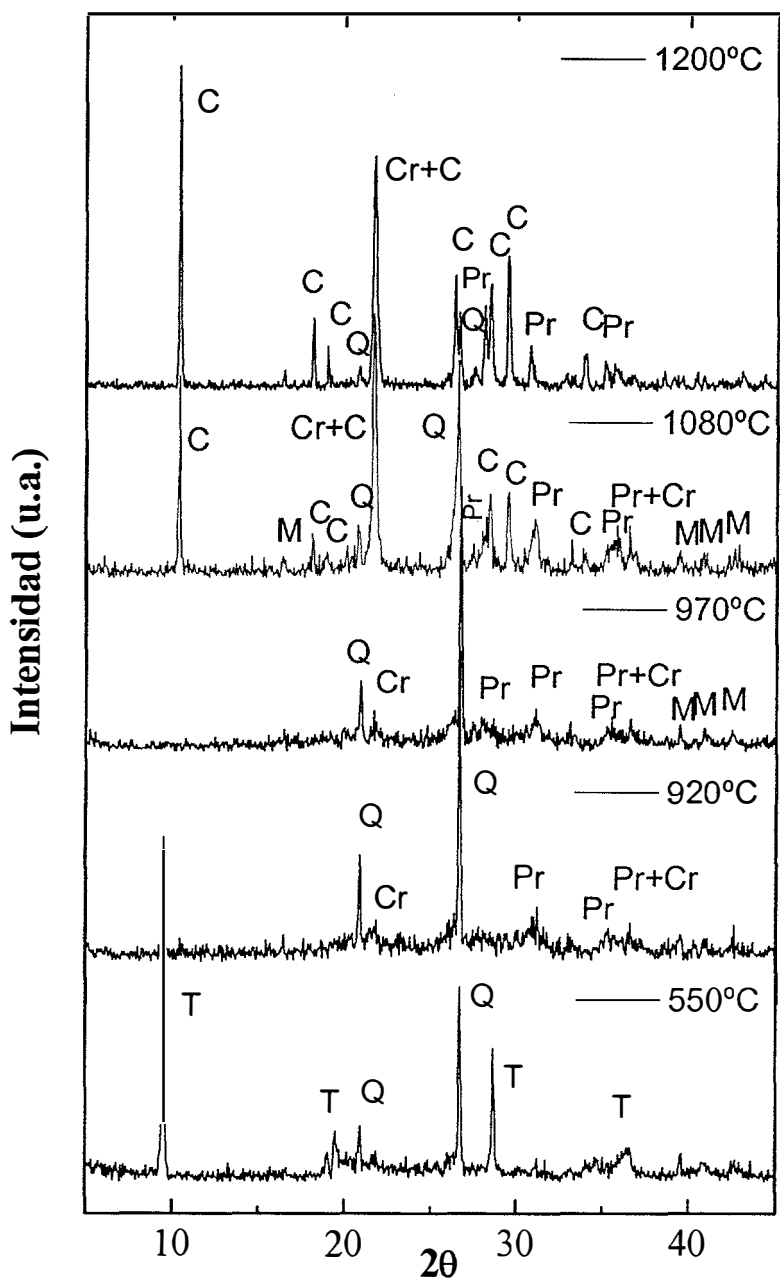


Fig. 4: Diagramas de difracción de la mezcla de materias primas precursoras de la placa I tratadas a distintas temperaturas. Las abreviaturas de los picos corresponden a: T: talco, Q: cuarzo, Cr: cristobalita, Pr: protoenstatita, M: mullita, C: cordierita.

3.4 Caracterización de las Placas Originales

El numero de canales de la placas es aproximadamente el mismo en los tres tipos, ≈ 5000 . Lo que les diferencia es el diámetro de los mismos. Como se indicó en el capítulo anterior, el tamaño del agujero tiene gran importancia, tanto en la formación de llama como en el riesgo de retroceso, el cual inutiliza el quemador (13,14). También es de gran importancia conocer la distancia que separa los orificios adyacentes, pues da idea del poder disipador de la placa.

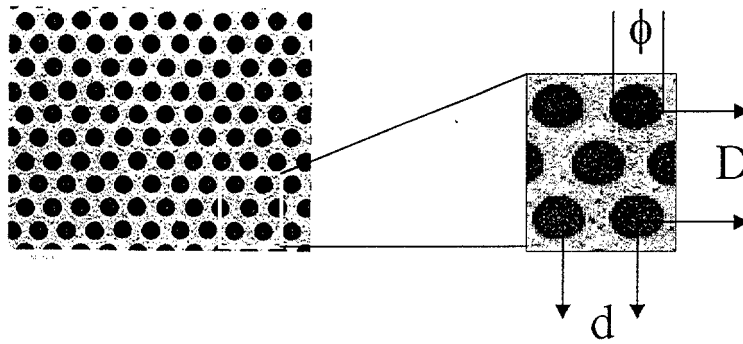


Fig. 5: Parámetros a considerar en la distribución de agujeros de la placa.

El diámetro de los canales se midió de forma precisa, mediante técnica de análisis de imagen (Imagist, P.G.T.), sobre fotografías adquiridas con una cámara adosada a una lupa binocular. Se determinaron tanto el diámetro del agujero (ϕ) como las distancias mínimas (d) y máximas (D) entre los centros de agujeros adyacentes, como se indica en la Figura 5. La superficie analizada fue siempre la parte superior de la placa, donde tiene lugar la combustión, y la lupa se enfocó para conseguir visualizar 60 agujeros por imagen, midiéndose siempre más de 800 agujeros por cada tipo de placa. Los resultados obtenidos para las placas tipo I, II y III, están reflejados en la Tabla I, junto con la densidad de agujeros que presenta cada tipo.

Tabla I: Características de la zona de canales de las placas cerámicas.

	ϕ (mm)	D(mm)	d(mm)	Agujeros/cm ²
Placa I	1.35 \pm 0.04	3.19 \pm 0.05	2.08 \pm 0.04	35
Placa II	1.29 \pm 0.03	3.05 \pm 0.03	1.92 \pm 0.03	39
Placa III	1.03 \pm 0.04	3.08 \pm 0.03	1.92 \pm 0.02	39

Como estos materiales presentan densidades muy bajas y alta porosidad, tanto cerrada como abierta, se intentarán medir ambas de forma precisa. Para ello, se emplearon dos métodos distintos, uno es el de inmersión en agua y el otro, la picnometría de Helio.

Inmersión en Agua

Con este método se pueden medir tanto la densidad real de la muestra, que coincidiría con la densidad geométrica, como la densidad teórica, que sería la resultante de eliminar la porosidad. Estas medidas se realizaron en un balanza Mettler-Toledo AB104, midiendo la masa de la muestra en seco (M_{SEC}), la masa de la muestra sumergida durante el tiempo necesario para que el peso se estabilice (M_{SUM}) y la masa de la muestra extraída y saturada de agua (M_{SAT}). Se pueden calcular la porosidad y la densidad según las expresiones siguientes:

$$\rho_{\text{REAL}} = \frac{M_{\text{SEC}}}{V_{\text{TOTAL}}} \text{ , donde } V_{\text{TOTAL}} = V_{\text{SÓLIDO}} + V_{\text{POROS ABIERTOS}} + V_{\text{POROS CERRADOS}}$$

$$M_{\text{SUS}} = M_{\text{SEC}} - \text{Empuje}/g = M_{\text{SEC}} - (V_{\text{SÓLIDO}} + V_{\text{POROS CERRADOS}}) \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

Donde “g” es la aceleración de la gravedad

$$M_{\text{SAT}} = M_{\text{SEC}} + V_{\text{POROS ABIERTOS}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

Restando ambas expresiones y reagrupando,

$$V_{\text{TOTAL}} = (M_{\text{SAT}} - M_{\text{SUS}}) / \rho_{\text{H}_2\text{O}}$$

De esta forma, la densidad real se obtuvo a partir de las medidas realizadas y de la densidad del agua a la temperatura ambiente (16):

$$\rho_{\text{REAL}} = \frac{M_{\text{SEC}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SAT}} - M_{\text{SUS}}}$$

Por otro lado, la densidad aparente del material sería:

$$\rho_{\text{APARENTE}} = \frac{M_{\text{SEC}}}{V_{\text{SÓLIDO}} + V_{\text{POROS CERRADOS}}} = \frac{M_{\text{SEC}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{SEC}} - M_{\text{SUS}}}$$

Con este método no se puede conocer el volumen del sólido separado del volumen de poros cerrados al agua, por lo tanto esta densidad siempre será menor o igual que la densidad teórica del compuesto.

La expresión que nos permite obtener la porosidad abierta es:

$$\text{Porosidad Abierta (\%)} = \frac{V_{\text{POROS ABIERTOS}}}{V_{\text{TOTAL}}} \times 100 = \frac{M_{\text{SAT}} - M_{\text{SEC}}}{M_{\text{SAT}} - M_{\text{SUS}}} \times 100$$

Estas medidas se realizaron tanto sobre muestras extraídas del interior de las placas (zona con canales) como del borde de las mismas, en donde no existen los canales para el gas. Los resultados obtenidos para las tres placas se reflejan en la Tabla II. Donde “Int.” se refiere a la zona interior con agujeros y “Bor.” a los resultados obtenidos de la muestras del borde. El error asociado a cada valor es la desviación típica de la medida de, al menos, 5 muestras.

Tabla II: Densidades y porosidades obtenidas por el método de inmersión en agua.

	Placa I		Placa II		Placa III	
	Int.	Bor.	Int.	Bor.	Int.	Bor.
ρ_{REAL} (g/cm ³)	0,54±0,02	0,92±0,02	0,62±0,03	1,04±0,02	0,63±0,03	0,84±0,02
ρ_{APARENTE} (g/cm ³)	2,04±0,06	1,83±0,07	2,07±0,07	1,75±0,08	2,16±0,05	2,05±0,06
Porosidad Abierta (%)	74±1	50±1	70±1	40±1	70±1	57±2

Las densidades reales obtenidas para las tres placas son siempre < 1 g/cm³, lo que implica alta porosidad si se considera la densidad teórica de cordierita (≈ 2,60 g/cm³) (16). Se puede observar como, para las tres placas, la densidad real medida en las muestras tomadas del interior son menores que los obtenidos con las muestras tomadas del borde de las placas. Esto es debido a la presencia de los canales en las muestras del interior que no supusieron un impedimento para la medida de M_{SAT} al quedarse llenos de agua por efecto de capilaridad. La diferencia del valor de densidad aparente encontrada entre las muestras del borde de las placas y las del interior se debe probablemente a la mayor facilidad que tiene el agua para penetrar en el interior de las muestras que tienen canales. Por lo tanto, la medida de muestras del borde tiene menor precisión. La densidad real interior refleja el volumen del canal, por ello, en la placa I la densidad es menor, ya que, el diámetro del canal es algo mayor (Tabla I). Si se obvian los canales, la placa III muestra una porosidad ligeramente superior a las otras dos.

Picnometría de Helio

Las medidas de picnometría de Helio se realizaron con un Multi-Pycnometer de Quanta-Chrome S. A. El dato que se obtiene con esta técnica da una estimación de densidad aparente más próxima a la teórica que la que se obtiene por inmersión en agua, pues el helio



penetra mejor en los poros pequeños no accesibles al agua. De hecho, se comprobó que se obtenían los mismos valores para muestras del interior de la placa que para muestras del borde. En la Tabla III están reflejados los valores obtenidos para los tres tipos de placas.

Tabla III: Densidades aparentes obtenidas por la técnica de picnometría de Helio.

	Placa I	Placa II	Placa III
ρ_{APARENTE} (g/cm ³)	2,53	2,62	2.62

La densidad teórica del mineral cordierita se encuentra en el rango de 2,53-2,78 g/cm³ (17) y dentro de ese rango están las densidades encontradas para las tres placas. La diferencia entre la densidad de la placa I y la de las otras dos puede atribuirse a la cantidad de cristobalita en la placa I, con una densidad de 2,33 g/cm³ (17), que disminuiría la densidad total, si bien, la presencia de protoenstatita, con una densidad 3,2 g/cm³ la incrementaría. Esto hace pensar que la mayor diferencia podría atribuirse a una mayor cantidad de fase vítrea, de densidad en torno a 2,2 g/cm³ (18), presente en la placa I.

Con los datos de ρ_{REAL} , obtenidos por inmersión en H₂O, y la densidad aparente obtenida por picnometría de He, se puede recalcular la porosidad total de la muestra utilizando la siguiente expresión:

$$\text{Volumen Poros(\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{REAL}}}{\rho_{\text{APARENTE}}}\right) \times 100$$

Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla IV.

Tabla IV: Porosidades totales calculadas a partir del dato de densidad aparente, obtenido por el método de picnometría de Helio. Donde I se refiere al interior de la placa y B al borde de la misma.

	Placa I		Placa II		Placa III	
	I	B	I	B	I	B
Porosidad	79±1	64±1	76±1	60±1	76±1	68±1
Abierta (%)						

Se observa como las porosidades que se obtienen son mayores que las reflejadas en la Tabla II, ya que el Helio penetra más fácilmente en los poros que el agua.

En general, se puede afirmar que las tres placas tienen una alta porosidad, siempre >60 vol. %, y densidades reales $\leq 1 \text{ g/cm}^3$, lo que favorece los procesos de combustión para los que están diseñados.

Para tener una estimación de la distribución de poros en este tipo de placas se realizó un análisis de porosimetría de mercurio con un equipo Autopore II 9220 de la casa Micromeritics. Como ejemplo, se muestran en la Figura 6 los resultados obtenidos para una muestra de la placa tipo II.

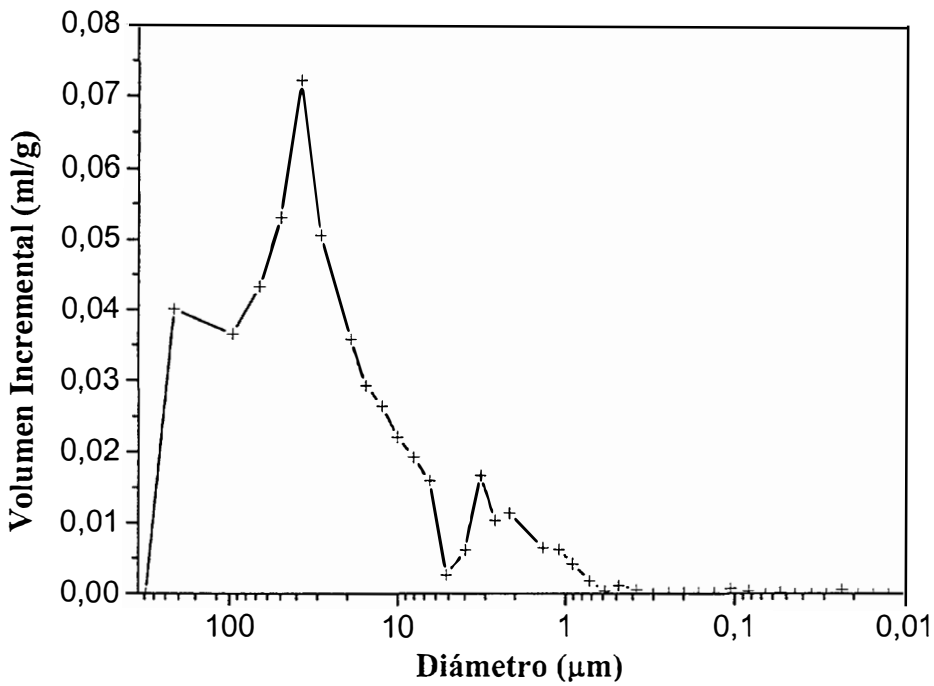


Fig 6: Representación del volumen incremental de mercurio frente al tamaño de poro para la placa II.

La grafica muestra como predominan los poros de diámetro en torno a $40 \mu\text{m}$ y como, también, hay un volumen importante de poros con tamaños superiores a $100 \mu\text{m}$.

3.5 Composición Química y de Fases

Las propiedades físicas y químicas de las placas están relacionadas con las fases cristalinas de las que están compuestas, las cuales, a su vez, dependen de la composición y formulación de las materias primas, y de la temperatura de sinterización.

Los análisis químicos de las placas se han realizado por el Laboratorio de Análisis Químicos del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) combinando distintas técnicas de análisis. Para la determinación del contenido en sílice se han utilizado técnicas gravimétricas (19), El contenido de Na y K se ha realizado por métodos de fotometría de llama (20) y el contenido del resto de elementos se realizó mediante de espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (21). En la Tabla V se dan los resultados de los análisis para las tres placas.

Tabla V: Composición química de las distintas placas cerámicas.

Elemento	Placa I (% en peso)	Placa II (% en peso)	Placa III (% en peso)
Pérdida por Calcinación	0,48	0,3	0,10
SiO ₂	62,6	50	49,5
Fe ₂ O ₃	0,96	0,96	0,95
TiO ₂	0,84	0,61	0,60
Al ₂ O ₃	19,1	33,7	33,5
CaO	0,69	0,7	0,50
MgO	13,8	12,1	13,3
Na ₂ O	0,09	0,03	0,01
K ₂ O	0,5	0,73	0,52

Las impurezas, mayoritariamente óxidos de titanio y hierro, y en menor cantidad alcalinos, están en una proporción del orden del 3% en peso. Para ubicar las composiciones, dentro del diagrama de equilibrio de fases MgO-Al₂O₃-SiO₂, se han recalculado los porcentajes en peso de MgO, Al₂O₃ y SiO₂, obviando las impurezas, que modificarían solo los puntos invariantes pero no introducirían nuevas fases. Estas composiciones quedarían según se muestra en la Tabla VI.

Tabla VI: Composición de las placas despreciando las impurezas.

Elemento	Placa I (% en peso)	Placa II (% en peso)	Placa III (% en peso)
SiO ₂	65	52	51
Al ₂ O ₃	20	35	35
MgO	15	13	14

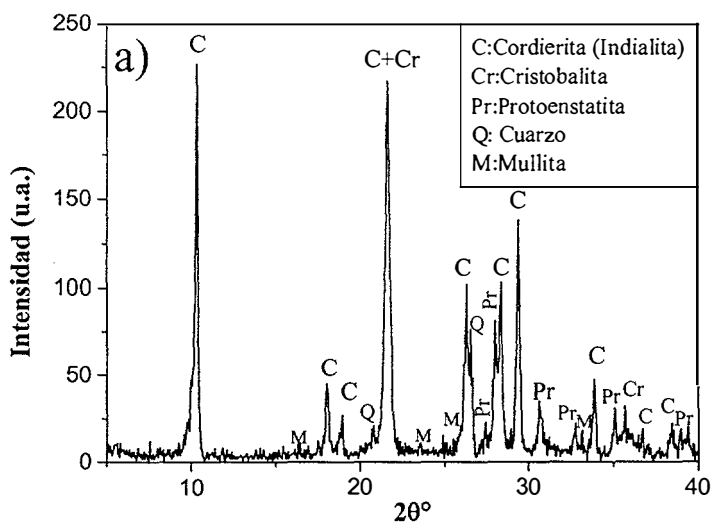
para el camino de enfriamiento, después de precipitar cristobalita. El cálculo teórico de fases para esta composición da 95% de cordierita, 2% de mullita y 3% de sílice.

La composición de la placa III es la más próxima a la estequiométrica de la cordierita. A 1530°C, está completamente fundido y según va disminuyendo la temperatura, se forma mullita, por estar situada esa composición en el campo primario de formación de este compuesto. Al llegar a la línea común, la mullita y el líquido se consumen formándose cordierita (1465°C).

Por lo tanto, la composición química de las placas nos permite prever las fases en equilibrio, así como su proporción, si se ha alcanzado el equilibrio termodinámico. Para comprobarlo, se realizó un examen de las fases cristalinas presentes en las placas mediante técnicas de difracción de rayos X (DRX). Para ello, se molieron muestras de los tres tipos de placas en un mortero de ágata y se realizó el análisis en el intervalo 2θ de 5 a 70°. Los resultados obtenidos se describen a continuación.

Placa I

En la Figura 8, se representa el difractograma de este material y la correspondiente adscripción de fases.



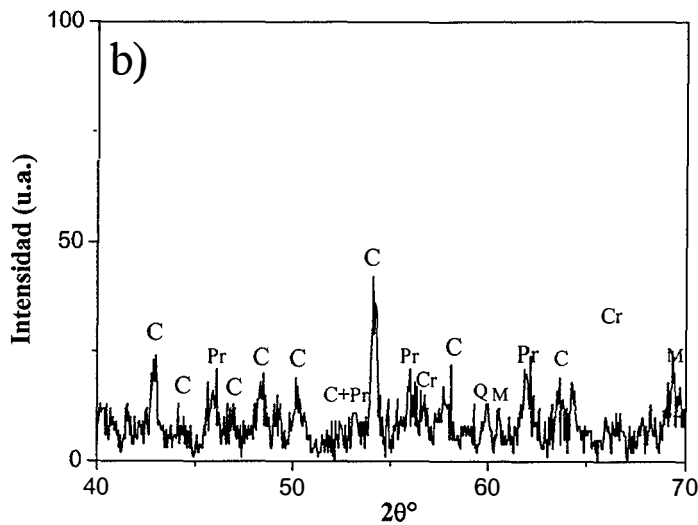


Fig. 8: Diffractograma de rayos X de la Placa I. a) Rango 2θ 5-40°, b) Rango 2θ 40-70°.

Las principales fases que se encontraron fueron: indialita, que es la fase hexagonal de alta temperatura de la cordierita (22), cuarzo, cristobalita y protoenstatita (MgSiO_3). Estas fases están totalmente de acuerdo con las que se deducen de la localización de la composición en el diagrama ternario, excepto por el cuarzo residual proveniente de las materias primas, que no toma parte en las reacciones. Para asegurar que la fase era indialita se realizaron análisis más detallados del pico [211] situado a $\sim 29^\circ$, confirmándose su unicidad, lo que según Miyashiro (23) significa la presencia de la forma hexagonal. Aunque se obtenga la estructura indialita, nos referiremos a ella como cordierita, de forma general. Además de estas fases principales, aparecen también pequeños picos de difracción que corresponden a la fase mullita. Estas fases aparecen por pequeñas variaciones locales de la composición, como se dijo en el Capítulo I.

Placa II

En la Figura 9 se aprecia un difractograma característico de esta placa.

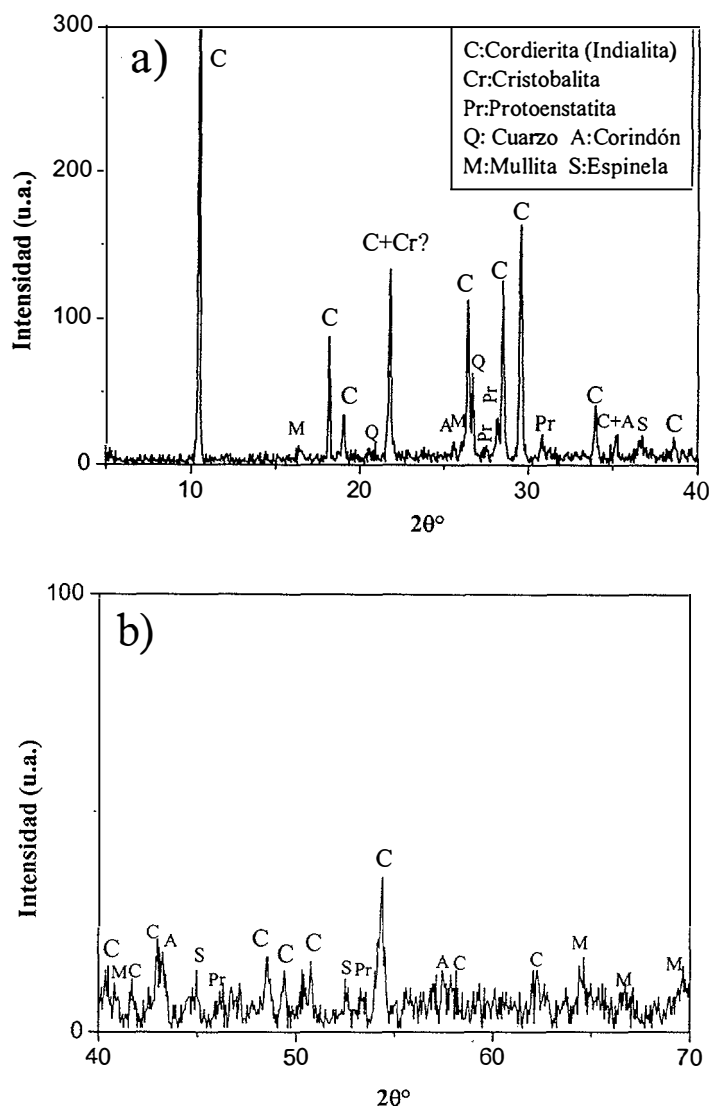


Fig. 9: Difractograma de rayos X de la Placa II. a) Rango 2θ 5-40°, b) Rango 2θ 40-70°.

En este material la fase mayoritaria es la cordierita, aunque se sigue apreciando cuarzo residual, protoenstatita y mullita. Los picos del cuarzo y de la protoenstatita, son menores que en el caso anterior. También, aparece mullita y nuevas fases que antes no se detectaban como la espinela de aluminio magnesio (MgAl_2O_4) y el corindón. Estas fases son compatibles con pequeñas variaciones de la composición química de la placa II. Esta alúmina se añade, seguramente, para ajustar la composición química a la estequiométrica de la cordierita y no reacciona totalmente.

El pico de difracción de $21,5^\circ$, está compartido por difracciones de indialita y cristobalita. Se ha puesto un signo de interrogación al lado del símbolo de la cristobalita, ya

que la intensidad de este pico de cordierita no corresponde con la proporción de intensidades dada por la ficha (PDF 13-0293) para la indialita. La aparición de cristobalita es posible, para la composición de la placa II, según el diagrama de equilibrio, como se ha descrito anteriormente. También, puede haberse generado por transformación del cuarzo residual (5). De cualquier forma, la cantidad de cristobalita es bastante menor que la que presentaba la placa I.

Placa III

El diagrama de difracción esta placa, junto con su adscripción de fases, está representado en la Figura 10.

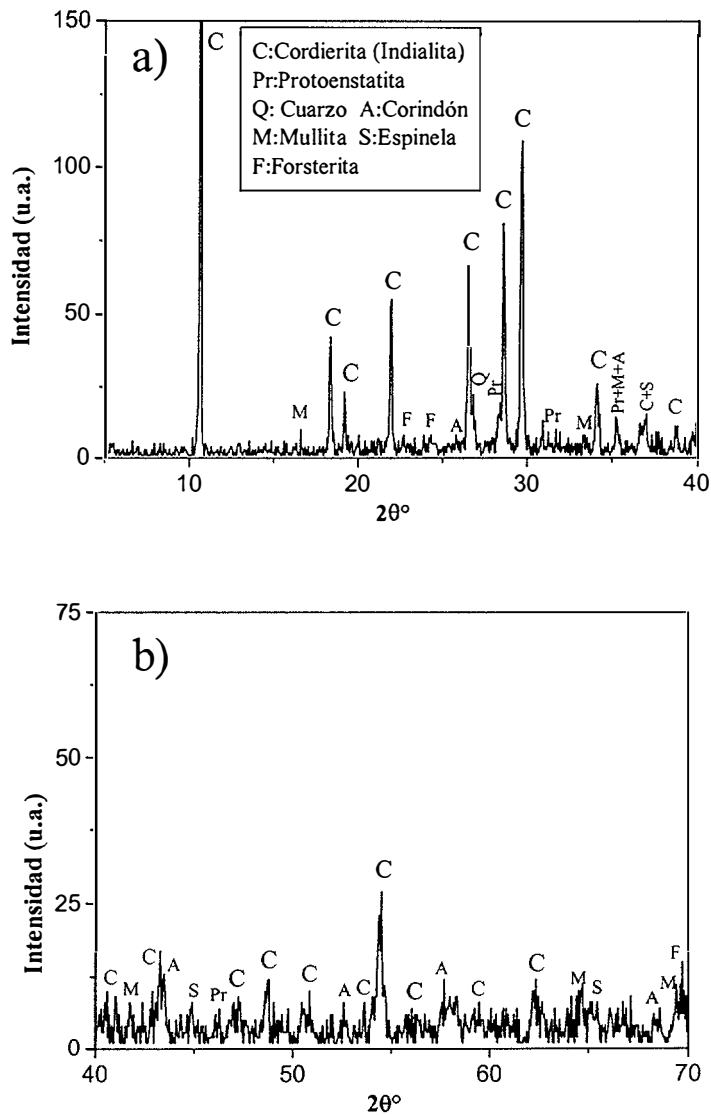


Fig. 10: Difractograma de rayos X de la placa III. a) Rango 2θ 5-40°, b) Rango 2θ 40-70°.

El espectro de difracción de esta placa es muy similar al de la Placa II, como era de esperar. La fase hexagonal de la cordierita, indialita, vuelve a ser la más intensa. En este espectro, los picos de difracción guardan una relación más parecida a la dada por la ficha PDF para la indialita. La cristobalita no parece encontrarse entre las distintas fases que forman la Placa III. Sin embargo, se ha detectado, una nueva fase, la forsterita, que es un silicato de magnesio (Mg_2SiO_4) aunque en muy pequeña proporción.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron sobre varias muestras de cada tipo de placa, en muestras tamizadas y sin tamizar, e incluso en piezas de las placas sin moler. El resultado obtenido para cada uno de los materiales no difiere de forma apreciable ni en fases observadas ni en su intensidad relativa, lo que significa que las partidas de material eran bastante homogéneas.

Como resumen, se puede decir que los tres materiales tienen una fase mayoritaria común que es la cordierita. En el caso de la Placa I, la cristobalita es una fase mayoritaria, siendo también importantes, la protoenstatita y el cuarzo. En las Placas II y III solo hay una fase mayoritaria que es la cordierita junto con trazas de cuarzo protoenstatita, espinela y mullita.

3.6 Propiedades Mecánicas

3.6.1 Módulo Elástico

El modulo elástico se determinó utilizando un equipo Grindosonic MK5i (J. W. Lemmens), que permite medir la frecuencia de resonancia característica del material. Las medidas se realizaron a flexión sobre las placas enteras con la parte superior de las mismas hacia arriba. Un esquema de este procedimiento puede apreciarse en la Figura 11.

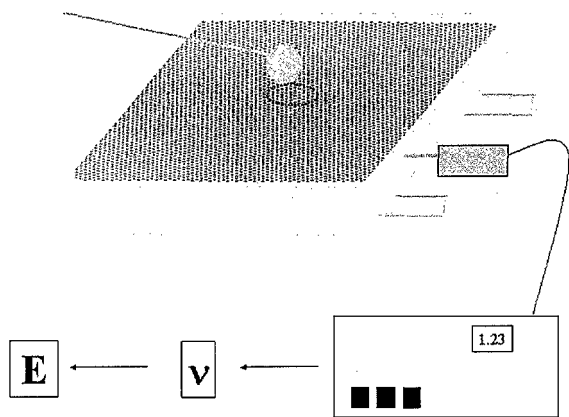


Fig. 11: Esquema de la medida del módulo elástico.

Con el dato de la frecuencia de resonancia, las dimensiones de la placa y su masa, se calcula el módulo elástico (24). Los resultados obtenidos como promedio de la medida de 5 placas se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII: Modulo elástico de las diferentes placas.

	Placa I	Placa II	Placa III
E (GPa)	$1,5 \pm 0.2$	$2,9 \pm 0.2$	$3,3 \pm 0.2$

El modulo menor corresponde a la placa I, que es la que tiene los canales de mayor diámetro. Parece existir una correlación inversa entre el tamaño de agujero y el módulo elástico. Si bien, no se puede olvidar que las composiciones son distintas.

3.6.2 Tensión de Fractura

Para la medida de la tensión de fractura, se mecanizaron barras de las placas, de dimensiones 13 mm x 15 mm x 130 mm. Los ensayos fueron de flexión en tres puntos, siendo la superficie a tracción la parte superior de las placas. La superficie inferior fue convenientemente desbastada, para eliminar la estructura alveolar de la misma y para conseguir barras paralelepípedas. Se utilizó una máquina de ensayos mecánicos Instron modelo 114 con una célula estática de carga de 100 Kg. En la Figura 12, se puede apreciar un esquema del ensayo.

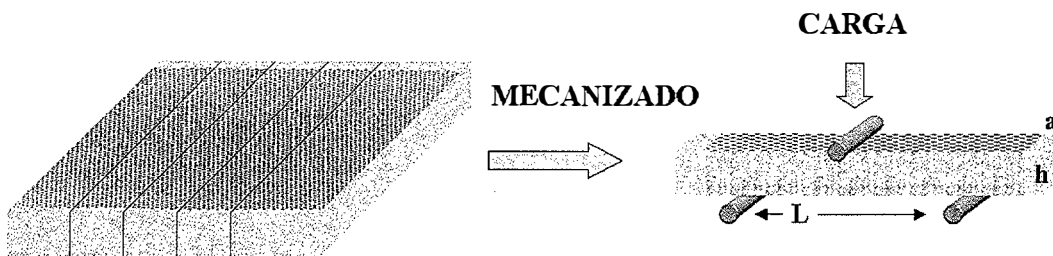


Fig. 12: Esquema de la medida de la tensión de fractura.

En los ensayos se utilizó una velocidad del puente de carga de 0,5 mm/min con una separación entre puntos de apoyo de 80 mm. La tensión de fractura se calculó con la siguiente expresión (25):

$$\sigma = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot L}{a \cdot h^2}$$

donde: $h=13$ mm, $a=15$ mm, $L=80$ mm y P = la carga máxima de rotura.

Experimentalmente se observa que la resistencia media de un material cerámico depende del volumen de material ensayado y del tipo de configuración de la carga. Por ello, se deben usar métodos estadísticos para analizar la resistencia de materiales frágiles (25). La resistencia de un material frágil no es una propiedad intrínseca del mismo, sino que lleva asociada una cierta variabilidad relacionada con la población de defectos intrínsecos del material considerado. Igualmente, el tiempo de vida media de un material también muestra un comportamiento estadístico. En este sentido, se considera que la resistencia mecánica de un material cerámico tiene un sentido probabilístico.

La distribución más empleada para describir la resistencia mecánica de un material frágil es la desarrollada por Weibull (25), también denominada “Teoría del eslabón más débil”, que propuso una fórmula empírica para relacionar la probabilidad de fallo con la tensión. En el análisis de Weibull se supone que el material es isotrópico, homogéneo y que la rotura del material la produce el defecto más crítico. Así, la probabilidad de fallo de un componente sometido a una tensión σ viene definida como:

$$P = 1 - \exp \left[-V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

donde, V es el volumen del componente, σ_0 es un factor de escala, σ_u es la tensión umbral de fractura, por debajo de la cual la probabilidad de fractura es nula, y m es el llamado

módulo de Weibull. σ_0 se denomina tensión característica y corresponde a una probabilidad del 0,63. Generalmente, en materiales cerámicos la σ_u se considera cero.

Esta expresión supone que la tensión es constante en todo el volumen V . En caso contrario, la parte entre corchetes se transformaría en una integral sobre todo el volumen. La expresión anterior es válida sólo para tensiones a tracción.

Tanto m como σ_0 son los parámetros más importantes de esta distribución. Como estos valores se estiman a partir de un número finito de muestras, sus valores dependen de la población ensayada. Para asignar a la población ensayada la probabilidad de fallo, se ordenan los valores de forma ascendente y se asigna una probabilidad que depende del estimador elegido (25). El estimador elegido fue (25):

$$P_i = \frac{i - 1}{n - 2}$$

siendo i el orden que ocupa la tensión de rotura σ_i

El módulo de Weibull se calcula a partir del ajuste por mínimos cuadrados de:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1 - P_i} \right) \right) = \ln \frac{V}{\sigma_0^m} + m \cdot \ln(\sigma)$$

En las siguientes figuras se pueden apreciar la representación según la estadística de Weibull con los datos obtenidos para los distintos materiales.

Placa I

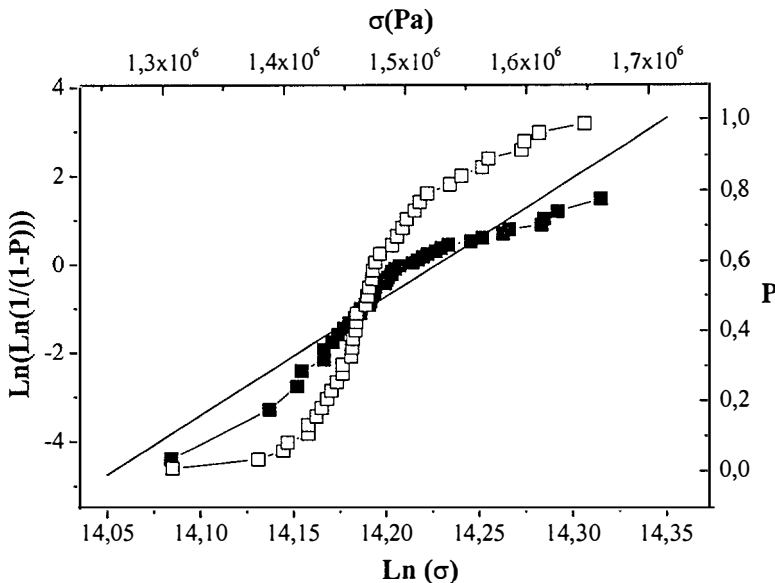


Fig. 13: Representación de Weibull de la tensión de fractura de la placa I. Los cuadrados llenos se corresponden con la función doble neperiano y los cuadrados huecos con la representación de la probabilidad asociada a cada tensión de fractura. La recta es la regresión lineal correspondiente a los cuadrados llenos.

Placa II

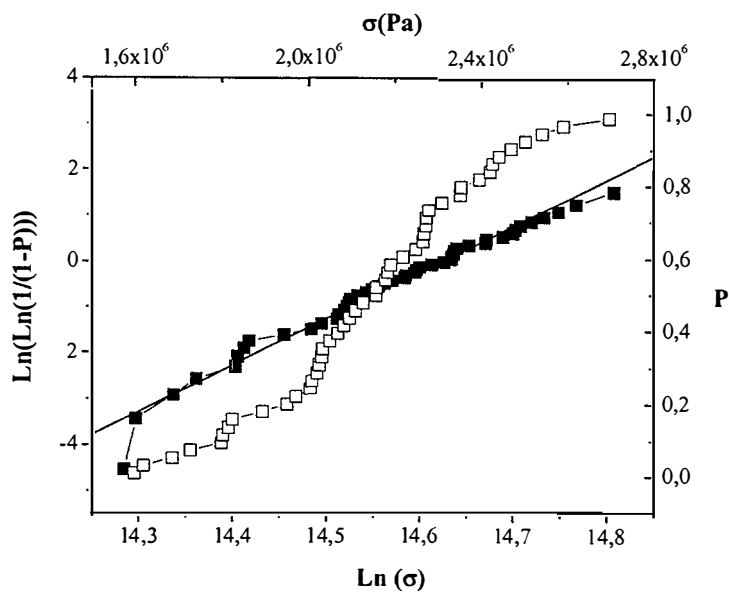


Fig. 14: Representación de Weibull de la tensión de fractura de la placa II. Los cuadrados llenos se corresponden con la función doble neperiano y los cuadrados huecos con la representación de la probabilidad asociada a cada tensión de fractura. La recta es la regresión lineal correspondiente a los cuadrados llenos.

Placa III

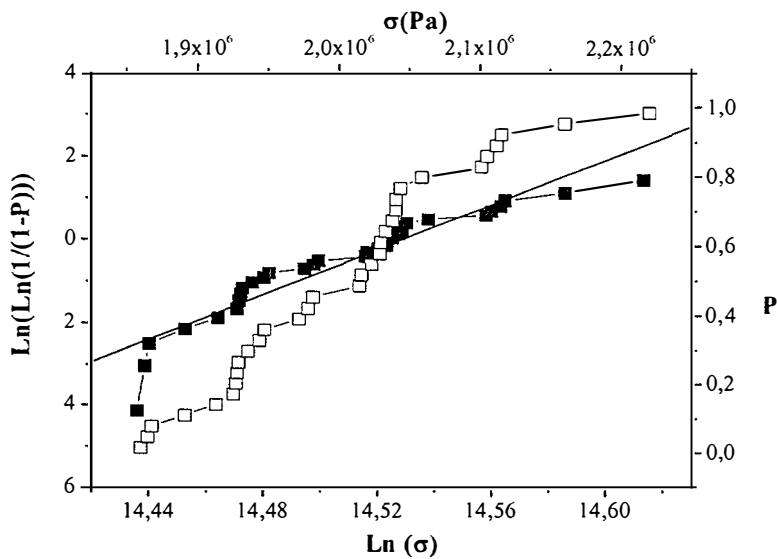


Fig. 15: Representación de Weibull de la tensión de fractura de la placa III. Los cuadrados oscuros se corresponden con la función doble neperiano y los cuadrados huecos con la representación de la probabilidad asociada a cada tensión de fractura. La recta es la regresión lineal correspondiente a los cuadrados llenos.

En la Tabla VIII se muestran los resultados obtenidos en las tres placas.

Tabla VIII: Módulo de Weibul y coeficiente de regresión obtenido para las tres placas.

	Placa I	Placa II	Placa III
$\sigma_0(\text{MPa})$	1,55	2,4	2,12
M	27 ± 1	10 ± 1	29 ± 2
R	0,946	0,986	0,944

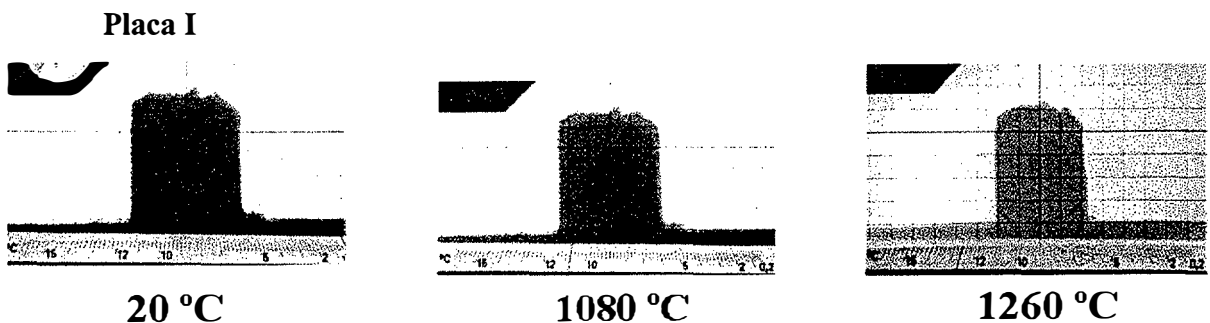
Se puede afirmar que el módulo de Weibull es relativamente alto en los tres materiales (26), lo que significa una distribución de tensiones de fractura estrecha. El ajuste no es óptimo, sobre todo en el caso de las placas I y III. En la placa tipo I es más evidente la presencia de dos tramos con distinta pendiente (Fig. 13). Esto significa que existen dos familias de defectos: posiblemente una relacionada con los agujeros y otra, correspondiente con la distribución de los defectos intrínsecos al material. Los materiales II y III serán los que soportarán solicitaciones mecánicas más altas.

3.7 Propiedades Térmicas

Debido a que estos materiales van a trabajar a alta temperatura, es necesario conocer las propiedades que tienen a temperaturas elevadas. En concreto, su refractariedad, o temperatura máxima que alcanzan sin deformarse o fundir, y su coeficiente de dilatación térmica, que da idea de la resistencia al choque térmico (27), la emisividad de las placas y la conductividad térmica.

3.7.1 Microscopía Óptica de Calefacción

Para determinar el punto de fusión, muestras de las cada placa se calentaron en un microscopio óptico de calefacción de Leitz Wetlar o uno automático de Leica. Las muestras se molieron en un mortero de ágata y se prensaron para obtener una pequeña probeta del tamaño apropiado para el portamuestras. Las probetas se calentaron hasta 1500°C a 10 °C/min y se tomaron fotografías en todo el rango de temperaturas, de las cuales, las más significativas se muestran a continuación.



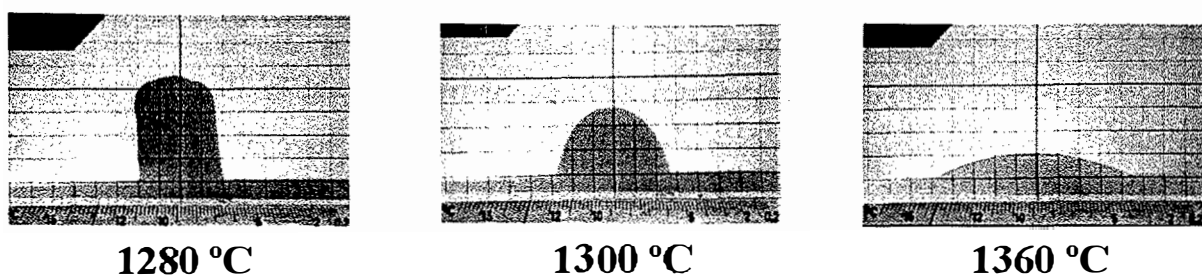


Fig. 16: Fotografías a distintas temperaturas de la probeta de la placa I.

Se puede observar que no hay cambio de aspecto hasta $\approx 1100^{\circ}\text{C}$, sin embargo, en el rango entre $1260\text{-}1280^{\circ}\text{C}$ la muestra comienza a fundir y a 1360°C , está completamente fundida.

Placa II

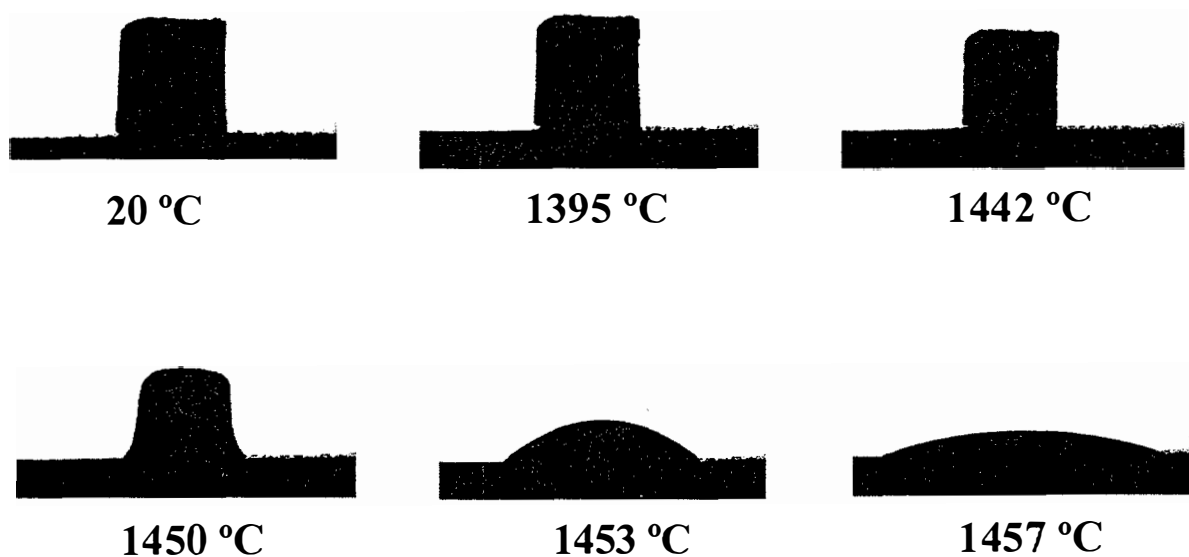


Fig. 17: Fotografías a distintas temperaturas de la probeta de la placa II.

En el caso de la placa II, las temperaturas de contracción y reblandecimiento son superiores, y están en el rango de $1395\text{-}1440^{\circ}\text{C}$, apareciendo fase líquida a los 1450°C y fundiéndose completamente a 1457°C .

Placa III

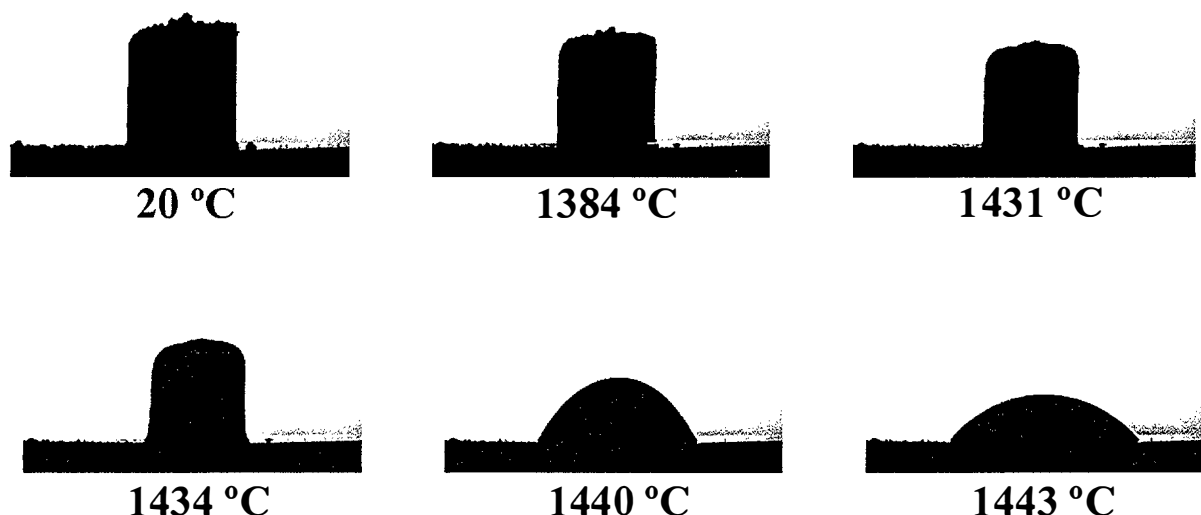


Fig. 18: Fotografías a distintas temperaturas de la probeta de la placa III.

La contracción de la placa III se produce en el rango de temperaturas entre 1384 y 1431°C, comienza a fundir a 1434°C y está completamente fundido a 1443°C. Los rangos son similares a los obtenidos en para el material II, aunque ligeramente inferiores.

Se puede concluir que las placas II y III son más refractarias que la placa I. Las temperaturas de contracción, reblandecimiento y fusión de los tres materiales están muy por encima de las temperaturas de trabajo de los quemadores cerámicos, que son del orden de 900°C en la zona de formación de llama (28). Sin embargo, si la temperatura de la llama aumenta localmente o se da una alta concentración de impurezas, se pueden producir fusiones por debajo de estos límites.

Los puntos de fusión teóricos, según el diagrama ternario, para cada uno de los materiales son, según se vio anteriormente: 1428°C la placa I, 1550°C la placa II y 1530°C la placa III. Esto significa que, en realidad, estos puntos están disminuidos en 68°C, 93°C y 87°C en las placas I, II y III respectivamente. Esta diferencia puede ser atribuida a las impurezas como el K_2O o el Fe_2O_3 , presentes en el material (Tabla II) ya que es conocido su efecto depresor de la temperatura de formación de líquidus (29).

3.7.2 Coeficiente de Expansión Térmica

El coeficiente de expansión térmica (α) de un cerámico es una propiedad que determina la resistencia al choque térmico (27). Las medidas de α se realizaron en un

dilatómetro Netch, con soporte de sílice, entre la temperatura ambiente y los 900°C. Las probetas se mecanizaron de la zona interior (con agujeros) de las placas. La dirección de medida de la dilatación fue la paralela al eje de los canales. El ensayo se realizó a una velocidad de 2°C/min tanto de subida como de bajada. Los resultados están representados en las siguientes gráficas.

Placa I

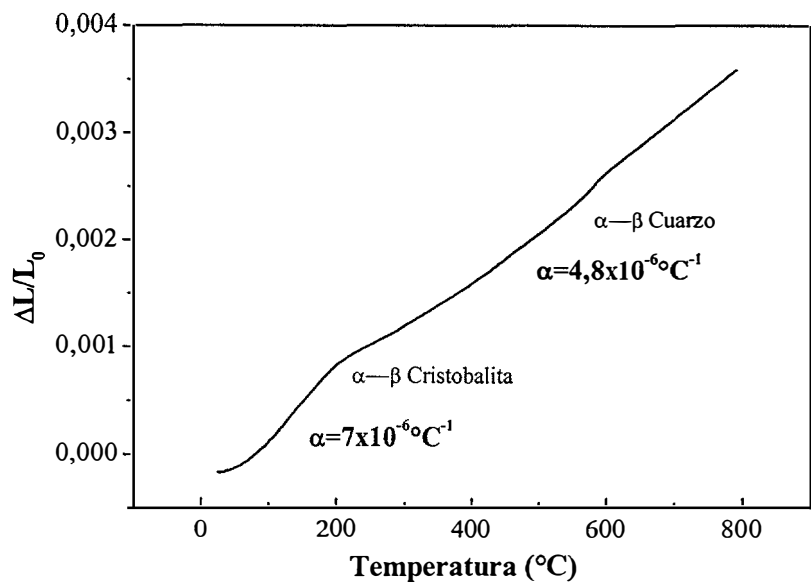


Fig 19: Dilatación de la placa I en función de la temperatura. Los coeficientes de dilatación térmica y cambios de estructura están también indicados

En la curva de dilatación de la placa I hay dos zonas visiblemente diferentes (Fig. 19). Desde temperatura ambiente hasta los $\approx 200^\circ\text{C}$, se obtiene, mediante un análisis de regresión lineal, un coeficiente de dilatación α de $7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y, desde 200°C hasta 800°C , es igual a $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Esta diferencia en el coeficiente de dilatación es debida a la presencia de cristobalita en la placa I. El cambio de pendiente a 200°C se debe a la transición de la fase α a la fase β de la cristobalita (17). A 600°C se produce un leve escalón en la curva de dilatación debido a la transición de la fase α a la fase β del cuarzo existente en las placas (17). Estos cambios del coeficiente de dilatación con la temperatura hacen que el material pueda sufrir tensiones en el ciclado, que debilitarían la estructura de la placa. Por esta razón, durante el transcurso del proyecto de investigación se decidió modificar la composición de las placas para evitar la presencia de cristobalita.

Placa II

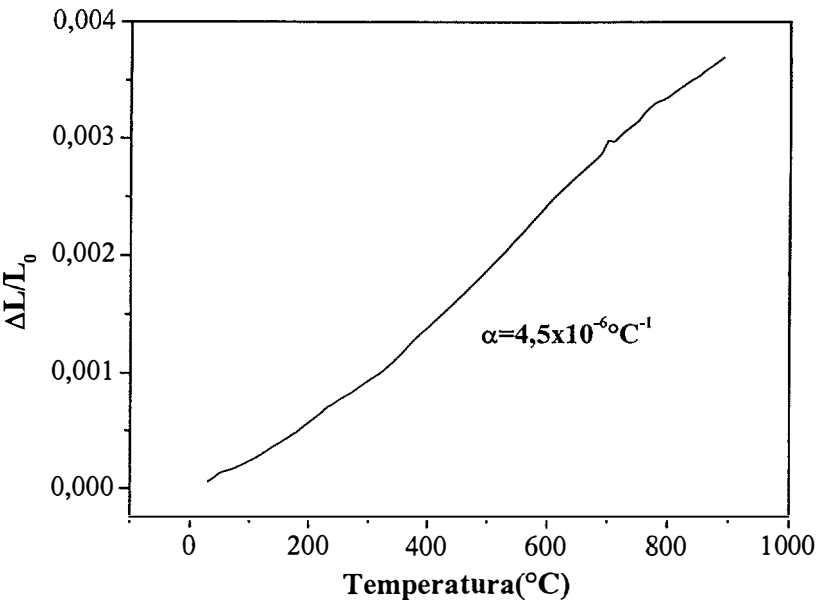


Fig. 20: Dilatación de la placa II en función de la temperatura.

En esta placa, el coeficiente de dilatación es $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (Fig. 20). No se aprecian de forma evidente cambios bruscos de coeficiente de dilatación. Sin embargo, en la derivada de la curva sí se observaron dos picos a 200 y 600 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esto evidencia aún la presencia de pequeñas cantidades de cristobalita y cuarzo, como se puso de manifiesto en el análisis de DRX (Fig. 9)

Placa III

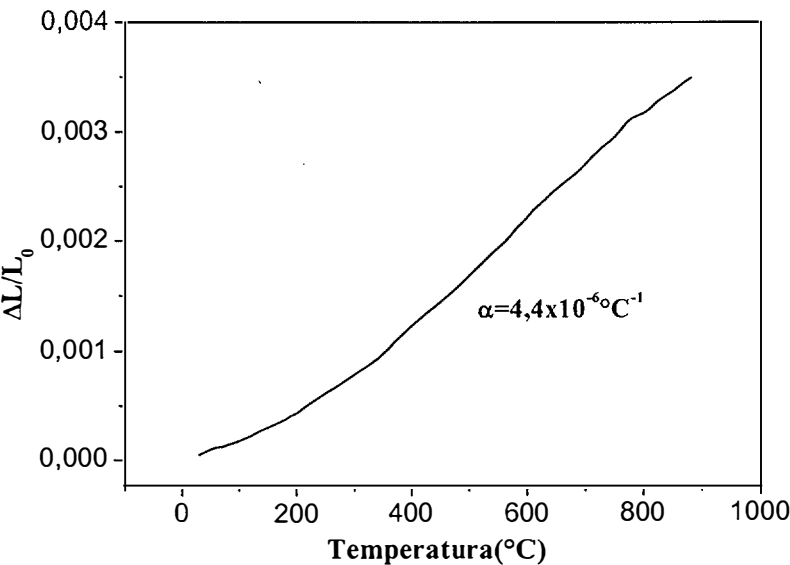


Fig. 21: Dilatación de la placa III en función de la temperatura.

El coeficiente de dilatación obtenido para la placa III es $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. En este caso, la derivada de la curva de dilatación con la temperatura no presenta ningún pico, lo que significa que la cristobalita y el cuarzo no están presentes en la composición o, si lo están, es en una pequeña cantidad que no detecta la técnica.

Las placas II y III, parecen, desde el punto de vista dilatométrico, las más adecuadas para la aplicación como quemadores debido a que no presentan cambios muy bruscos del coeficiente de dilatación, lo que beneficia su comportamiento frente al ciclado térmico.

3.7.3 Emisividad

En el Capítulo 2 se mencionó que la emisividad de las placas está relacionada con la cantidad de energía que las placas son capaces de emitir en forma de radiación. Cuanto mayor sea su emisividad, la placa se encontrará a menor temperatura, pues tendrá más facilidad para desprenderse de energía por radiación.

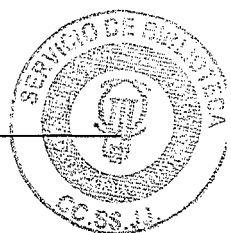
Los valores de emisividad de las placas fueron medidos utilizando dos técnicas distintas. En la Eindhoven University of Technology se midió utilizando técnicas de pirometría por láser (30) y en la compañía IMPAC Electronic GmbH, mediante un pirómetro SP10 (31a,31b). La primera técnica mide el coeficiente de emisividad a partir de la relación entre la intensidad emitida por el láser y la reflejada por la muestra en condiciones de combustión. La longitud de onda en la que trabaja el láser es $\lambda=0,865 \text{ }\mu\text{m}$, siendo el diámetro del haz sobre la muestra de aproximadamente 1 cm. Las medidas se realizaron sobre las placa en su modo normal de operación, lo que significa una temperatura superficial de $\approx 900^{\circ}\text{C}$, siendo el valor obtenido para la emisividad 0,4. El valor tan bajo de emisividad se debe a que el espectro de emisión de un material cerámico es muy diferente de un cuerpo gris y muestra muy baja emisión de energía a la longitud de onda de medida (31b)

En el caso de IMPAC, la longitud de onda medida fue $0,7\text{-}1,1 \text{ }\mu\text{m}$. La emisividad se determinó en muestras introducidas en un horno a 1000°C , a partir de la temperatura real y la temperatura del cuerpo negro medida por el pirómetro. El resultado fue de 0,9, mucho mayor al medido por la Universidad de Eindhoven. Este valor tan alto se puede explicar teniendo en cuenta que, en este ensayo, no sólo emite la capa superficial, como pasaba en el ensayo de pirometría láser, sino toda la muestra, y la presencia de los canales de $\sim 1,3 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro, hace que la muestra se comporte aproximadamente como un cuerpo negro (31a).

3.7.4 Conductividad Térmica

La conductividad térmica es un parámetro determinante para establecer la distribución de temperaturas en un material sometido a una fuente de calor. Para calcularla, se ha determinado, en primer lugar, la difusividad térmica de las muestras utilizando el método de pulso láser (32). Esta técnica es especialmente apropiada en materiales densos y opacos, sin embargo, no es particularmente idónea para materiales transparentes a la radiación infrarroja o que tengan poros que permitan a la radiación láser penetrar en la muestra. Algunos autores han abordado este problema corrigiendo con métodos numéricos la penetración asumida (33,34). Como se ha visto en el apartado 3.4, los materiales de este estudio tienen porosidades $\geq 60\%$ en volumen y para poder medir su difusividad térmica con esta técnica se ha intentado hacerlas opacas, uniendo dos láminas de cobre, opacas a la radiación, a cada superficie de las muestras de cordierita. A continuación, se describirá como afecta este procedimiento a la medida y cómo se calculó la difusividad.

Para las medidas de difusividad se mecanizaron cilindros de 1,2 mm de diámetro y con 1 y 2 mm de espesor, de la zona sin canales de las placas I y II, utilizando una broca hueca diamantada. El empleo de dos espesores distintos nos permite comprobar la fiabilidad del método. Para las estructuras tipo emparedado Cu/cordierita/Cu se utilizaron dos discos de cobre opacos a la luz (99% de pureza, Goodfellow Ltd.) de 0,05 mm de grosor y con el mismo diámetro que las muestras de cordierita. El conjunto se calentó hasta 1000°C durante una 1 h en un horno de alto vacío ($1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar), aplicando una pequeña presión (≈ 5 N/cm²) para asegurar un buen contacto entre las capas. En la Figura 22, se puede apreciar una vista de un corte transversal que muestra la lámina de Cu adherida a la muestra de cordierita.



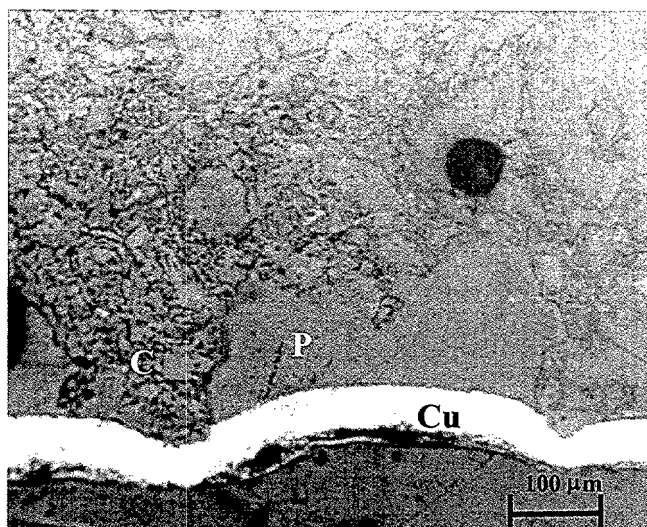


Fig. 22: Detalle de una sección transversal pulida de una estructura multicapa Cu/cordeirita/Cu. P indica los poros, C cordierita y Cu la lámina de cobre.

Las medidas de difusividad se realizaron en ambas, la cordierita monolítica y la multicapa Cu/cordeirita/Cu. Los experimentos se hicieron hasta los 800°C, en atmósfera de argón, en un equipo Thermaflash 2200 (Holometrix-Micromet Inc. Bedford, USA). Las muestras se prepararon con un recubrimiento de oro de aproximadamente 0,1 μm y una capa de $\approx 10 \mu\text{m}$ de grafito coloidal, para evitar la transmisión del haz y mejorar la absorción/emisión del calor, respectivamente. Los datos experimentales se analizaron con el modelo de Clark-Taylor mediante el procedimiento de Koski (35,36), ambos implementados en el software del equipo.

Los resultados de la difusividad térmica de las muestras monolíticas de la placa I están representados, en función de la temperatura, en la Figura 23. La difusividad térmica difiere en más de un 40% para ambos espesores, lo que está muy por encima de la precisión de la técnica (5%) y que corresponde, aproximadamente, con el tamaño de los símbolos en la gráfica (Fig. 23). Por tanto, estas diferencias en la difusividad térmica pueden deberse a la penetración del láser dentro de la muestra porosa, lo que induce grandes errores experimentales. Dado que el valor del espesor de la muestra es mayor que el espesor que vería el haz, la difusividad estaría sobreestimada, ya que depende del cuadrado del espesor de la muestra (37). Este error será mayor para la muestra más delgada, porque la relación penetración/espesor es mayor en este caso, lo que explica los valores de difusividad superiores que se obtienen para la muestra delgada en comparación con la gruesa (Fig. 23). Para confirmarlo, se puede hacer una estimación de este error observando la microestructura en la Figura 22. A partir de esta microestructura se ha estimado que la penetración del láser estaría en torno a $\sim 100\mu\text{m}$, por lo tanto, el espesor considerado debería reducirse en ~ 200

μm , considerando ambas superficies. Los valores obtenidos con esta corrección se muestran también en la Figura 23, y son similares para ambos espesores, lo que significa una mayor fiabilidad del método.

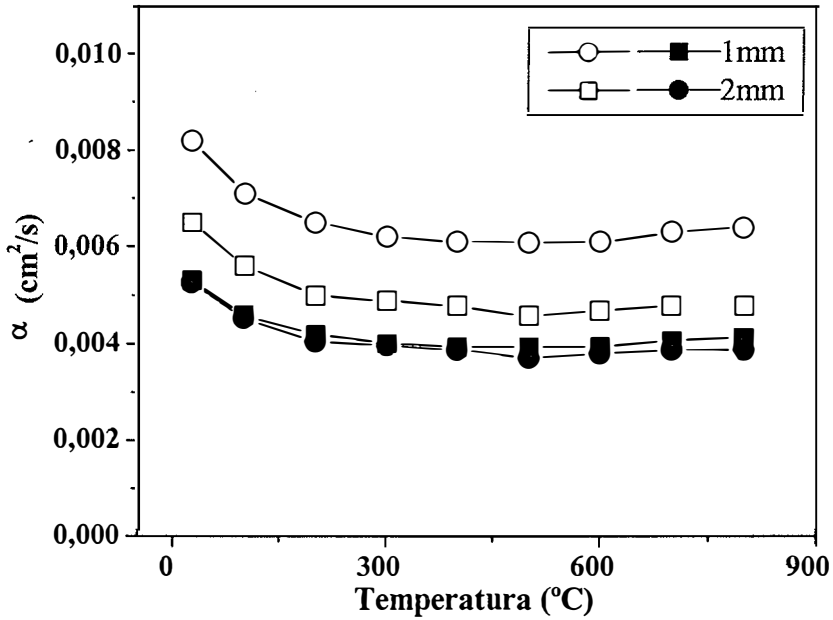


Fig. 23: Difusividad térmica desde la temperatura ambiente hasta 800°C de muestras monolíticas de la placa I. Los símbolos sólidos se corresponden con los valores obtenidos al aplicar la corrección de espesor.

En la Figura 24 están representados los valores de difusividad térmica obtenidos para las estructuras multicapa, considerados como muestras homogéneas; estos datos son también para dos espesores de la capa central de cordierita de la misma Placa I. Si bien la difusividad térmica efectiva de las estructuras multicapa debería depender del espesor relativo de cada capa (38), experimentalmente no se observa, ya que, los valores de α son muy similares para ambos espesores. Esto indica que los datos de difusividad térmica no son representativos y que se sigue produciendo un error en la medida del espesor. De hecho, en la Figura 22 se puede observar como la capa de cobre se deforma y penetra hacia dentro de los poros, aproximadamente $\sim 44 \mu\text{m}$, lo que significa una reducción de $\sim 88 \mu\text{m}$ en la determinación del espesor total de las muestras multicapa. Si se corrige dicho efecto en estas muestras, los valores obtenidos son ligeramente inferiores a los no corregidos y dependen, como se esperaba, del espesor de la capa de cordierita (Fig. 24). De nuevo, se evidencia la importancia de la medida correcta del espesor para estimar la difusividad térmica.

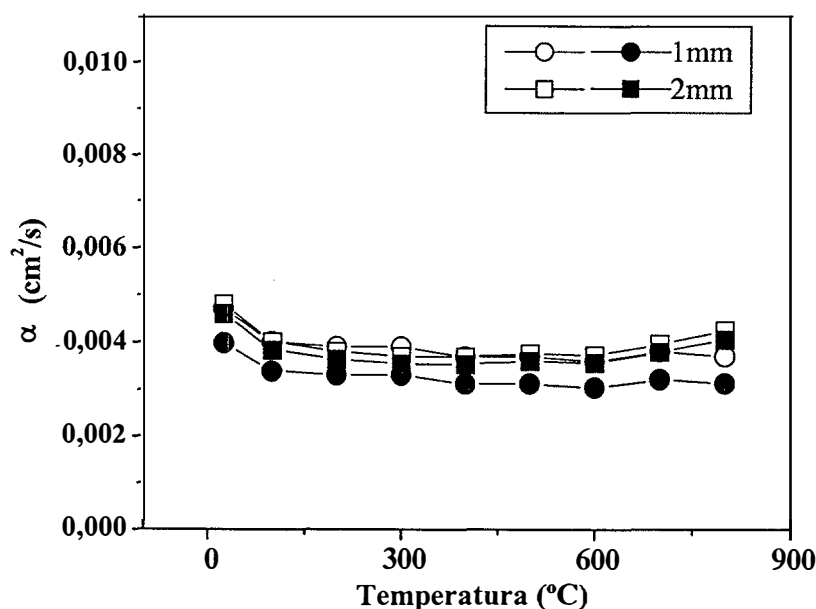


Fig. 24: Difusividad térmica desde la temperatura ambiente hasta 800°C de las estructuras tricapa de placa I. Los símbolos sólidos se corresponden con los valores obtenidos al aplicar la corrección de espesor.

Comparando los datos de las Figuras 23 y 24, puede decirse que el efecto de la porosidad y la rugosidad superficial son menos críticos en el caso de las muestras más gruesas. En una primera aproximación, podría asumirse que la capa de Cu no afecta a la difusividad térmica de las muestras porosas y que su único efecto es prevenir la penetración del haz láser (39). Esto es cierto cuando las difusividades de la primera y tercera capa son muy altas en comparación con la capa del medio, sus espesores son también mucho menores que el de la capa del medio, y además, cuando la contribución másica de la primera y tercera, a la masa total es pequeña. En el presente caso, la primera y segunda hipótesis son verdaderas, pero no la tercera, debido a que la densidad de estas muestras de cordierita es mucho más pequeña que la del Cu ($8,96\text{g/cm}^3$). Por lo tanto, se ha utilizado un modelo para la resolución de estructuras multicapa (38) que determina la difusividad de la capa intermedia en función de la difusividad efectiva y de la difusividad de las capas primera y última del conjunto. En la Figura 25 se representan los resultados obtenidos con este análisis, en la placa I, para los dos espesores. Se obtienen valores muy similares y a la vez cercanos a los de las muestras monolíticas corregidos para el espesor (Fig. 24). En la Figura 25 también están representados los datos de difusividad obtenidos por el método de la multicapa para la placa II, siguiendo el mismo procedimiento. Se puede apreciar como la difusividad disminuye con la temperatura, para las dos placas hasta los 500°C, mostrando un ligero incremento para temperaturas superiores. Este efecto puede deberse a la alta porosidad, que daría lugar a procesos de transferencia de calor por radiación (40). Este aumento de la difusividad térmica a altas

temperaturas en materiales no conductores también puede deberse al llamado efecto “flash-by”. En este caso, lo que se produce es un aumento en la temperatura de la superficie de la muestra, debido a que parte del calor fluye por el lateral de la muestra en lugar de atravesarla. Experimentalmente, este efecto se manifiesta como un pequeño escalón inicial en la curva temperatura-tiempo, que modifica el valor de difusividad y conduce a errores.

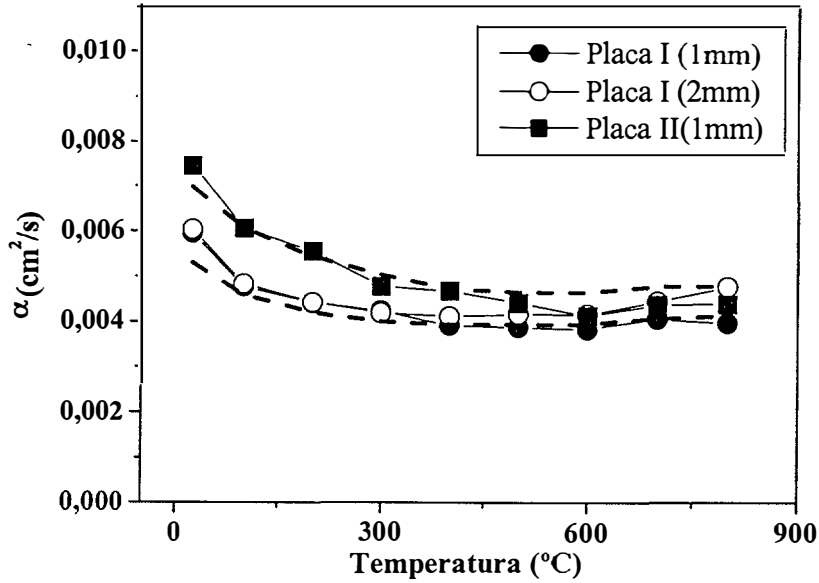


Fig. 25: Difusividad térmica de las Placas I y II entre 25 y 800°C, calculadas a partir de la configuración multicapa. La línea discontinua se corresponde con la difusividad térmica de las muestras monolíticas con la corrección del espesor, debido a la estructura porosa.

Para calcular la conductividad es necesario conocer el calor específico (C_p) del material. El calor específico de los materiales de cordierita se calculó usando el ajuste polinómico propuesto por Cabannes y Mingos dentro del programa internacional “Codata”, desarrollado para evaluar la posibilidad de establecer un patrón de conductividad térmica sobre un material de cordierita (41):

$$C_p = 0.7327 + 1.946 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.261 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 5.889 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - 3.459 \cdot 10^{-12} \cdot T^4$$

La conductividad térmica (λ) a cada temperatura fue calculada mediante la expresión

$$\lambda = \rho C_p \alpha$$

donde ρ y α son la densidad y la difusividad térmica del material, respectivamente.

En la Figura 26 están representados los datos de conductividad térmica calculados introduciendo los valores de la difusividad térmica de la Figura 24 en la expresión anterior.

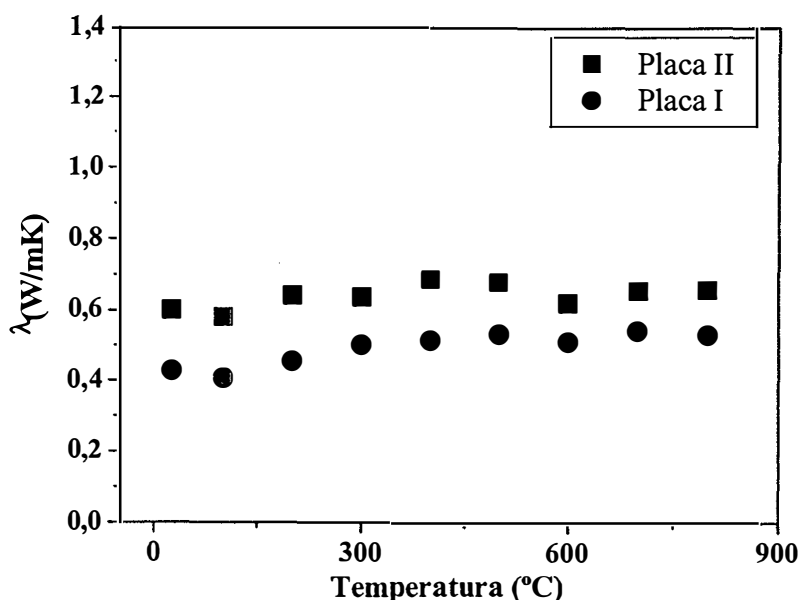


Fig. 26: Conductividad térmica, en de la temperatura, para las placas I y II, en el rango temperatura ambiente-800°C.

La conductividad térmica de la Placa I ($\sim 0,4 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) es 33% menor que la de la Placa II ($\sim 0,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). La diferencia en porosidades de las dos cordieritas ($\approx 4\% \text{ vol.}$) no justificaría, por si sola, esta diferencia y, por lo tanto, la diferencia en composición de ambas placas (Tabla III) debería ser tomada en cuenta. Para estimar el efecto de la presencia de cristobalita en la composición, puede asumirse que la Placa I está compuesta de cordierita pura y un 33% vol. de cristobalita y que la Placa II es cordierita pura.

Santos y col. (42) dan una difusividad térmica a temperatura ambiente, para un material denso formado en un 95% de cristobalita, de $0,002 \text{ cm}^2/\text{s}$. Esto significa una conductividad térmica de $0,34 \text{ W/m}\cdot\text{K}$, considerando un calor específico igual a $0,74 \text{ J/g}\cdot^\circ\text{C}$ y la densidad teórica (43). Por otro lado, Neuer y col. (44) dan un valor de $2,5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ para la conductividad de la cordierita densa. Introduciendo los datos de ambas conductividades en la ecuación de Maxwell (45), la conductividad térmica efectiva de un material denso compuesto por 67% vol. de cordierita y 33% vol. de cristobalita como fase dispersa, sería de aproximadamente $1,6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Por tanto, la conductividad térmica a temperatura ambiente, de un material denso cordierita-cristobalita, es inferior un 36% respecto a un material denso de cordierita. No obstante, como estamos tratando con materiales de cordierita de muy alta porosidad, la reducción de la conductividad térmica atribuida a la diferencia en composición de la fase sólida debe modularse. Se puede hacer una estimación grosera, aplicando esta reducción solamente al porcentaje de fase sólida (40% vol.) en la placa, lo que da entre un 20 y un 15 % de reducción en la conductividad térmica de la Placa I con respecto a la de la Placa

II, atribuible al cambio de composición. Por otra parte, los valores de conductividad son prácticamente independientes de la temperatura en el rango de trabajo de los quemadores (T^a ambiente-900°C). Por último, se puede destacar que estas conductividades son las más bajas reportadas para la cordierita, comparados con los datos publicados en la literatura (2,6-1,5), ya que, no se han reportado valores en muestras con tan alta porosidad (41,44).

3.8 Microestructura

Para el análisis microestructural de las placas se empleó primeramente un microscopio óptico del tipo Zeiss Axiophot. Las muestras se embutieron en una resina epoxy y se pulieron con pasta de diamante de 6, 3 y 1 μm de tamaño de grano, sucesivamente. Se tomaron fotografías de diferentes zonas, antes y después atacarlas durante 5 segundos con una disolución al 10% vol. de HF (ácido fluorhídrico) para lixiviar la posible fase vítrea. En las Figuras 27 y 28, se recogen ejemplos de estas microestructuras.

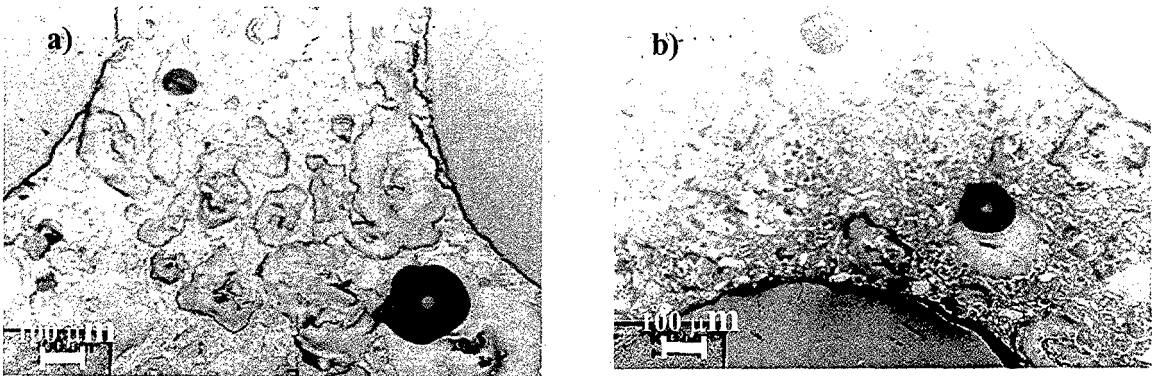


Fig 27: Microestructura de la placa I antes (a) y después (b) de atacar con solución ácida.

Se pueden observar parte de los canales y grandes poros ($\sim 100\text{-}200\ \mu\text{m}$) rellenos de la resina y como desaparece la fase vítrea después del ataque ácido, y se revela parcialmente la microestructura.

En la Figura 28 puede observarse la microestructura de la placa II. Como en el caso anterior, se evidencian grandes poros y fase vítrea que envuelve toda la microestructura y desaparece tras el ataque ácido, revelando una estructura de granos grandes, de menor tamaño que en el caso de la placa I, rodeados por una matriz de granos más finos.

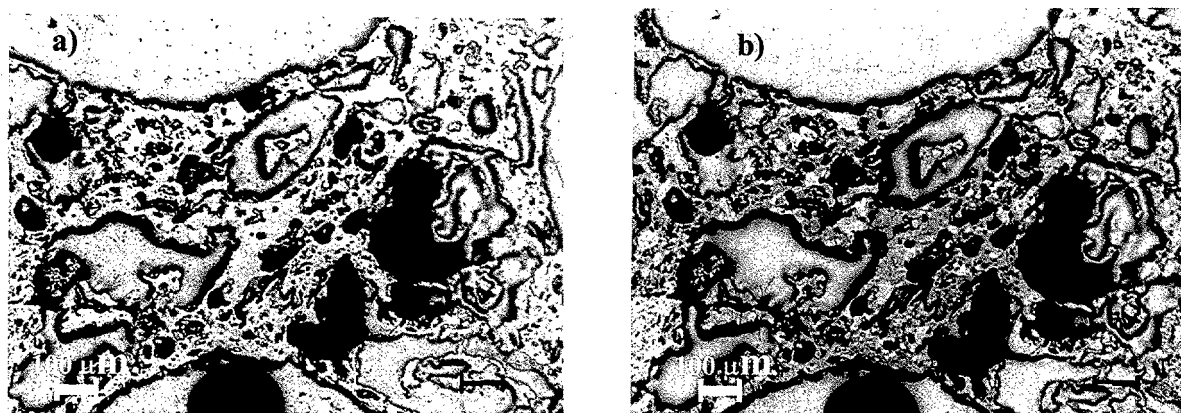


Fig 28: Microestructura antes (a) y después de atacar con solución ácida (b) de la placa II.

Para analizar con mayor detalle la microestructura de las placas, se empleó un microscopio electrónico de barrido (Siemens DSM 150), usando un voltaje de 20 kV. También se realizaron microanálisis semicuantitativos por espectroscopía de energía dispersada de rayos X (EDS) con un microanalizador, de Tracor-Northen, que estaba acoplado al microscopio electrónico de barrido.

En la Figura 29 se pueden apreciar dos vistas distintas de la estructura característica de las placas, sin ataque de ningún tipo. En la Figura 29a, se aprecia una vista de la zona superior de la placa y en la Figura 29b, un corte transversal de la zona de canales. Las áreas oscuras se corresponden con los poros y la zona clara es la parte sólida. En el caso de la micrografía 29b, las franjas verticales son los canales de gas, la diferencia de anchura es simplemente un efecto del corte.

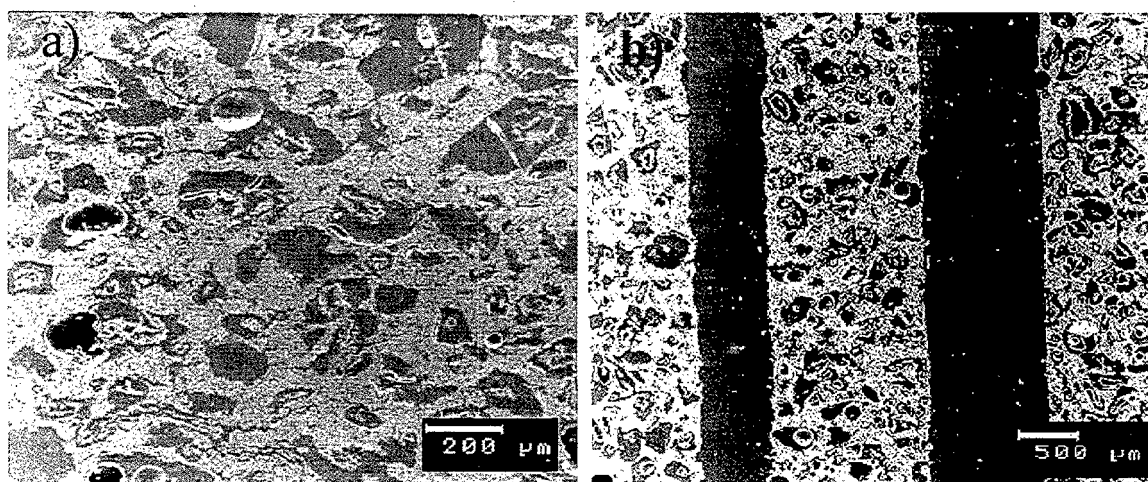


Fig 29: Micrografías de dos zonas de las placas; a) zona superior de un lateral y b) vista longitudinal de la zona de canales.

A mayores aumentos y enfocando sobre la superficie interna de un canal, la microestructura que se revela es la mostrada en la Figura 30. Se puede observar como la fase

vítrea recubre toda la muestra no dejando ver los granos. Estas características microestructurales son comunes a los tres tipos de placas.

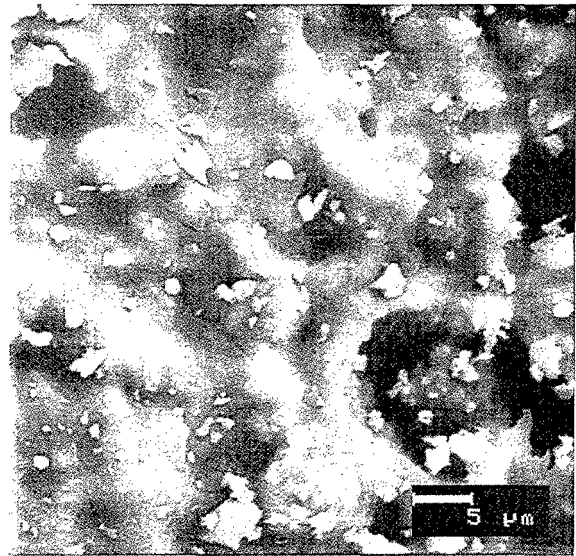


Fig. 30: Micrografía de un canal de las placas.

Se realizaron microanálisis EDS en con una ventana de dimensiones 50 μm × 50 μm, obteniendo las composiciones promedio en las tres placas que se refleja en la Tabla IX.

Tabla IX: Composición promedio, obtenida por microanálisis de ventana en la zona del canal de cada una de las tres placas

Elemento	Placa I (% en peso)	Placa II (% en peso)	Placa III (% en peso)
SiO ₂	74	61	53
Al ₂ O ₃	19	31	36
MgO	7	8	11

Comparando este resultado con los datos de composición reflejados en la Tabla VI: se puede ver que el SiO₂ está sobreestimado mientras que el MgO esta subestimado. Esto es normal pues se trata de análisis semicuantitativos, sin utilizar patrones. En este tipo de análisis los elementos de menor masa atómica suelen estar subestimados respecto a los de masas atómicas más elevadas.

A continuación se muestran diversos microanálisis puntuales de la placa I, por un lado y de las placas II y III por otro.

Placa I

En la Figura 31 se muestran micrografías de una muestra pulida y atacada de la placa I. Se distinguen grandes granos rodeados de otros más pequeños y grandes poros.

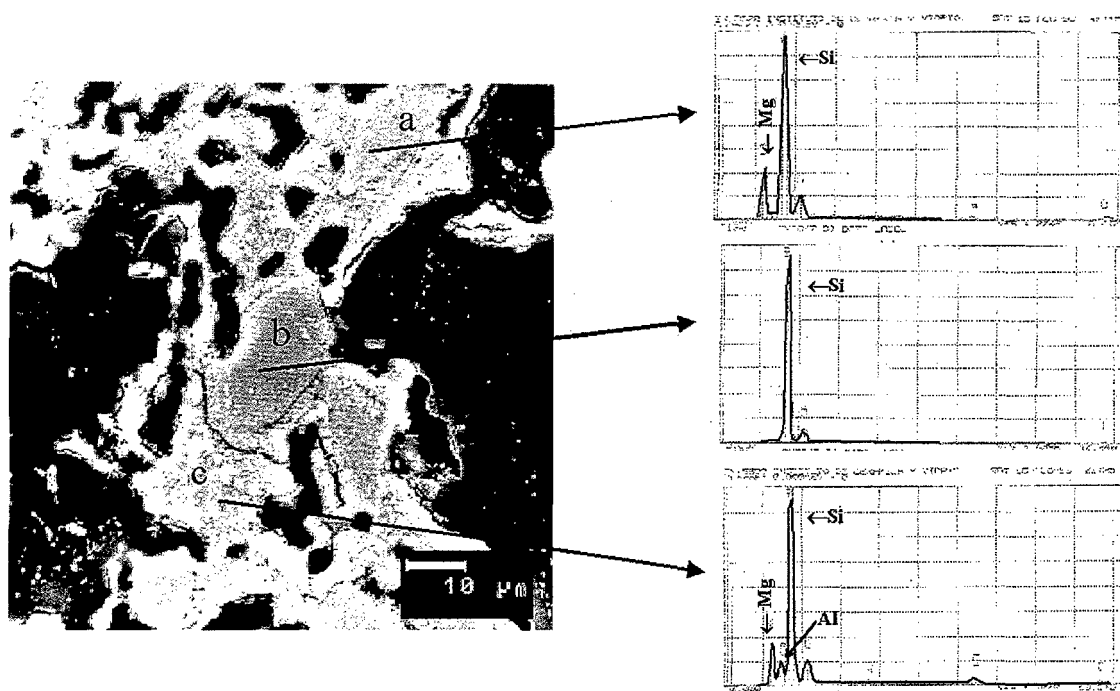


Figura 31: Micrografía de la placa I donde se muestran diversos granos y sus correspondientes microanálisis.

El microanálisis del grano resaltado en la Figura 31 como “a” contiene como elementos principales magnesio y silicio. Por supuesto que estos elementos están asociados al oxígeno formando los correspondientes óxidos. Este grano seguramente es un grano de talco que se no ha terminado de descomponerse. También podría ser un grano de protoenstatita pero la razón de Si/Mg es de 1,57 y la proporción que debería darse si fuera protoenstatita (MgSiO_3) es de 1. La proporción que obtenemos estaría más próxima a la del talco $(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{Mg}_3(\text{OH})_2$, que es 1,33. El microanálisis revela que el grano marcado como “b” está compuesto únicamente por silicio y corresponde a un grano de cuarzo, parcialmente agrietado. La zona marcada como “c” tiene silicio, magnesio y aluminio y, por lo tanto, corresponde a una zona de cordierita.

Placa II y III

En la Figura 32 se muestra una microestructura característica de una de estas placas y los correspondientes microanálisis realizados en las zonas marcadas. Ambas placas presentan semejantes composiciones y microestructuras muy parecidas.

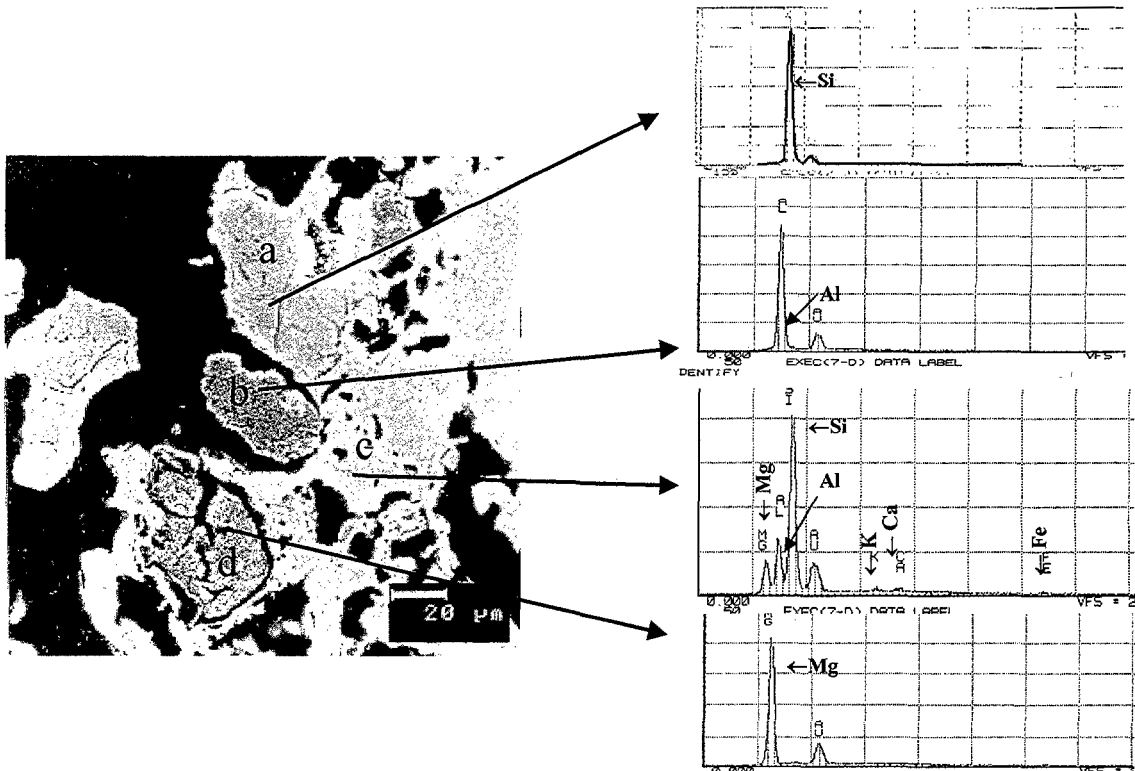


Figura 32: Micrografía de la placa II donde se muestran diversos granos y sus correspondientes microanálisis.

El microanálisis del grano identificado con “a” corresponde, como en el caso anterior, al cuarzo. Las zonas “b” y “d” revelan la presencia de aluminio y magnesio, respectivamente. Este tipo de estructuras no se encontraron en la placa I y corresponderían a la alúmina y la magnesia añadidas para ajustar la mezcla de talco y caolín con la composición de la cordierita. La presencia de esta se revela en la zona “c”, junto con impurezas de Fe, Ca y K.

En estas placas también se han detectado granos de talco, como se observa en la Figura 33, en la zona marcada como “a”.

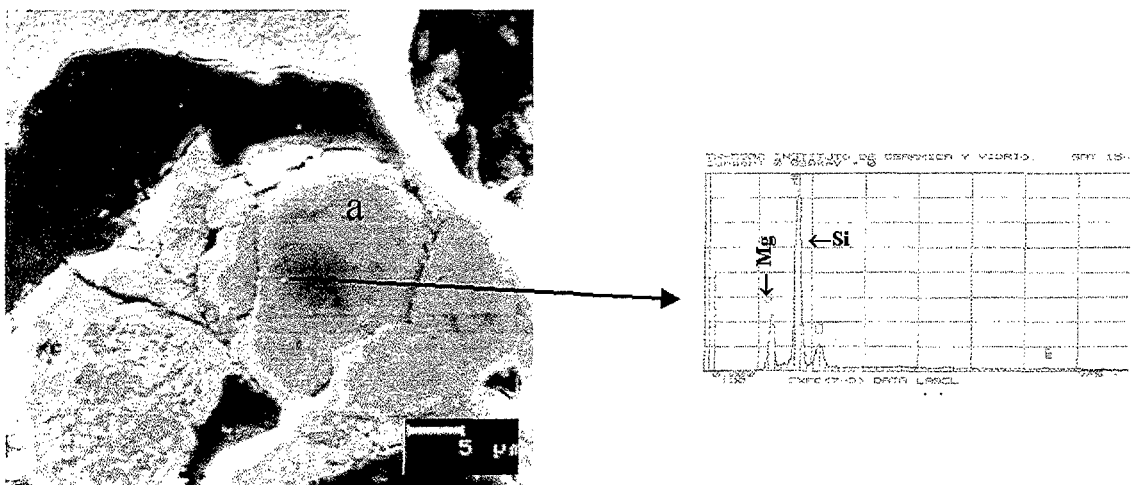


Fig 33: Grano de talco en la placa II.

La presencia de alúmina en estas placas queda confirmada en la micrografía de la Figura 34, donde se aprecia una plaqueta hexagonal de alúmina

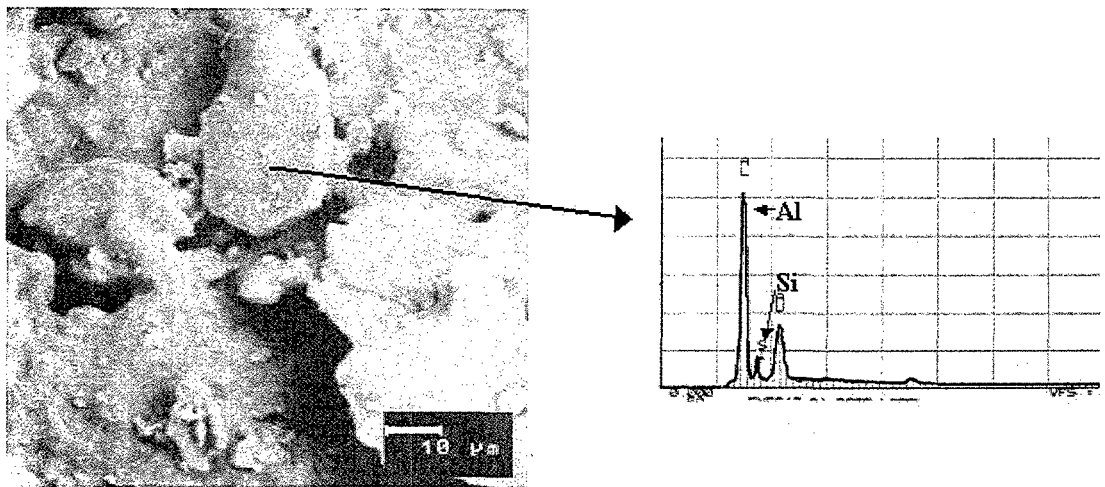


Fig 34: Micrografía donde se aprecia una plaqueta de alúmina embebida en la fase vítrea.

La microestructura de las placas, en forma general, está compuesta de poros, algunos granos de gran tamaño, que corresponden con restos de materias primas no reaccionadas y una matriz de tamaño de grano más pequeño compuesta mayoritariamente por cordierita, todo ello rodeado de una fase vítrea.

La diferencia más notable encontrada entre la placa I y las placas II y III es la composición más rica en SiO₂ de la primera placa.

3.9 Referencias

1. C. A. Sorrell, "Reaction Sequence and Structural Changes in Cordierite Refractories", *J. Am. Ceram. Soc.* **43** [7] 337-343 (1960).
2. J. Espinosa de los Monteros, D. Álvarez-Estrada, S. De Aza Pendas, F. Morales Poyato, "Pastas de Cordierita y de Cordierita Mullita Obtenidas a Partir de Arcillas Sericíticas", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **18** [3] 149-155 (1983).
3. S. De Aza, J. Espinosa de los Monteros, "Mecanismo de la Formación de Cordierita en Cuerpos Cerámicos", *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **11** [5] 315-321 (1972).
4. P. Grosjean, "Cordierite Ceramics" *Interceram* **42** [1] 11-15 (1993).
5. M. Raigón "Síntesis y Propiedades de Cordierita. Influencia del Tratamiento Mecánico de las Materias Primas Empleadas" Memoria de Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla, Facultad de Química, 1998.
6. H. Van Olphen y J. J. Fripiat, "Data Handbook for Clay Minerals and other Non-Metallic Minerals, Part II", pp. 203-215, Pergamon Press, Oxford, 1979.
7. J. W. Stucki y D. L. Bish, "Termal Análisis in Clay Science, Clay Minerals Workshop Lectures Vol. 3", Editor F. A. Mumpton, The Clay Mineral Society, Boulder, Colorado (EE.UU), 1990.
8. J. S. Moya, C. J. Serna y J. E. Iglesias, "On the Formation of Mullite from Kandites", *J. Mater. Sci.*, **20**, 32-36, (1985).
9. J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratosa, J. S. Moya y S. Aza, "Aluminium-27 and Silicon-29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C418-C421, (1988).
10. R. C. Mackenzie, "Diffrential termal Análisis, Vol. I" pp. 502-504, Academic Press, London, 1970.
11. M. Wesolowsky, "Termal Descomposition of Talc: a review", *Thermochim. Acta*, **78**, 395-421, (1984).
12. H. Benneth y R. O. Reed, "Chemical Methods of Silicate Análisis", Academic Press, London, 1971.
13. J. M. Desantes y M. Lapuerta, "Fundamentos de Combustion". Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1991.

-
14. F. Abe, H. Hasegawa, T. Fujita y M. Maeda, "High Temperature Surface Combustion Burner", Patente de EEUU, N° 4673349 6/1987.
 15. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed.", CRC Press, Inc., Boca Raton I L, 1991.
 16. C. S. Hurlbut, Jr. y C. Klein, "Manual de Mineralogía de Dana" 3ª Edición, Ed. Reverté, Barcelona, 1985.
 17. Deer W.A., Howie R. A. y Zussman J., "An Introduction to the Rock Forming Minerals", 2nd edición, John Wiley & Sons. 1963.
 18. J. M. Fernández Navarro, "El Vidrio", CSIC, Madrid, 1991.
 19. J. O. Arzabe Maure "Materiales Vitrocerámicos Obtenidos a partir de Residuos para su Aplicación con Fertilizantes de Liberación Controlada" Memoria de Tesis Doctoral, Instituto de Crámica y Vidrio, 1998..
 20. L. Ximenez, "Espectroscopía de Absorción Atómica", Publicaciones Analíticas, Madrid, 1980.
 21. P. W. J. M. "Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part. 2", John Wiley and Sons, New York, 1987.
 22. A. Miyashiro y T. Ilyama, "A Preliminary Note on a New Mineral, Indialite, Polymorphic with Cordierite", *Proc. Jpn. Acad.*, **30**, 746-751, (1954).
 23. A. Miyashiro, "Cordierite-Indialite Relations", *Amer. J. Sci.* **235**, 43-62 (1957).
 24. ASTM. Designation C 1198-96, "Standar Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Sonic Resonance"p. 245-246, 2000.
 25. A. Jayatilaka, "Fracture of Engineering Brittle Materials", Applied Science Publishers, Ltd, 1979.
 26. B. J. Bergman, *Mat. Sci. Letters*. **3** 689-692 (1994).
 27. I. M. Lachman, R. N. McNally, " Monolithic Honeycomb Supports for Catalysis", *Chem. Eng. Progress*, **81** 29-31 (1985).
 28. R. Marin y L. Díaz, "Modeling Operating Condition in CSH burners", Informe N° 47 del Proyecto Lifeburn, 2000.
 29. L. E. Thiess, "Vitrified Cordierite Bodies", *J. Am. Ceram. Soc.* **26** [3] 99-102 (1943).
 30. P.H. Bouma y G. Tiekstra "Surface Measurements of Radiant Burners" Informe 189 del Proyecto Lifeburn, 2000.

31. a) "The Pyrometer Handbook", Impac Electronic GMBH, 1999. b) F. P. Incropera y D. P. Dewitt, "Fundamentos de Transferencia de Calor" Pearson Educación, México, 1996.
32. R. E. Taylor, "Heat Pulse Thermal Diffusivity Measurements", *High-Temperature High-Pressures*, **11**, 43, (1979).
33. K. Inoue, "Thermal diffusivity measurement of porous materials" *Transactions of JWRI*, **20**, 35 (1991).
34. M. Golombok and L. C. Shirvill. "Laser flash thermal conductivity studies of porous metal fiber materials". *J. Appl. Phys.* **63** [6] 1971-1976 (1988).
35. L. M. Clark y R. E. Taylor, "Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity" *J. Appl. Phys.* **46**, 714 (1975).
36. J. A. Koski. "Improved data reduction methods for laser pulse diffusivity determination with the use of minicomputers". *Pr. Of the Eighth Symp. On Thermophysical properties. Volumen II*, 94-103 (1981).
37. W. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler y G. L. Abbot. "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity". *J. Appl. Phys.* **32** [9] 1679-1684 (1961).
38. T. R. Lee, "Thermal diffusivity of dispersed and layered composites", Ph. D. Thesis, Purdue University, (1977).
39. E. García, R. Martínez, M. I. Osendi, P. Miranzo, "Método del "Pulso Láser" para la Medida de la Difusividad Térmica en Materiales Cerámicos" *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.*, **40**, 289 (2001).
40. Litovsky and M Shapiro. "Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: Part 2, refractories and ceramics with porosity exceeding 30%". *J. Am. Ceram. Soc.* **79** [5] 1366-1376 (1996).
41. F. Cabannes and M. L. Minges, "Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of a Cordierite Based Ceramic. Result of a CODATA Measurement Program", *High Temperatures – High pressures*. **21**, 69 (1989).
42. W. N. Santos, J. B. Baldo, R. Taylor, "Effect of SiC on the Thermal Diffusivity of Silica Based Materials" *Mater. Res. Bull.* **35**, 2091 (2000).
43. Engineered Materials Handbook, vol. 4: Ceramics and Glasses. Volume chairman: S. J. Schneider, ASM International, U.S.A. 1991.

-
44. G. Neuer, R. Brandt, K. D. Maglic, N. Milosevic, G. Groboth, S. Rudtsch, “Thermal Diffusivity of the Candidate Standard Reference Material Cordierite”, *High Temperatures – High pressures*. **31**, 517 (1999).
 45. J. C. Maxwell, “Teatrise on electricity and magnetism Vol. I”, Dover, New York, 1954.



Capítulo 4

Estudio de las Placas Envejecidas en las Cámaras de Combustión

4.1 Introducción

Dentro del proyecto europeo Lifeburn, un objetivo primordial era conocer cuál era el mecanismo de degradación dominante de las placas cerámicas que trabajan en condiciones radiantes, en calderas de combustión domésticas. Para simular el trabajo normal de las placas, el centro tecnológico Ikerlan diseñó unas cámaras de combustión que permitían someter las placas a distintas condiciones de trabajo de forma controlada. En este capítulo se hará una breve descripción de las cámaras utilizadas y de los condiciones de trabajo seleccionados. La parte fundamental de este capítulo consiste en determinar qué parámetros son más significativos para describir el posible envejecimiento de las placas.

4.2 Ensayos Realizados en las Cámaras de Combustión

Las cámaras de combustión, estandarizadas en el marco del proyecto, se diferencian de las calderas domesticas mixtas especialmente en los sistemas de seguimiento y control que permiten al combustor operar continuamente controlados por un ordenador mediante una serie de sensores y actuadores (1).

Las cámaras están provistas de un sistema de refrigeración de agua que simula el circuito de calentamiento de los equipos domésticos y su función consiste en extraer el calor

generado en la combustión. También poseen un sistema de salida de humos convenientemente acondicionado para evitar la condensación de agua. Debido a que deben estar funcionando 24 h al día, incluyendo periodos largos sin vigilancia (fines de semana, vacaciones, etc.) se instaló un detector de gas para evitar posibles fugas de gas. En la Figura 1 se puede apreciar una fotografía del grupo de cámaras de combustión instalado en los laboratorios de Ikerlan en Vitoria.

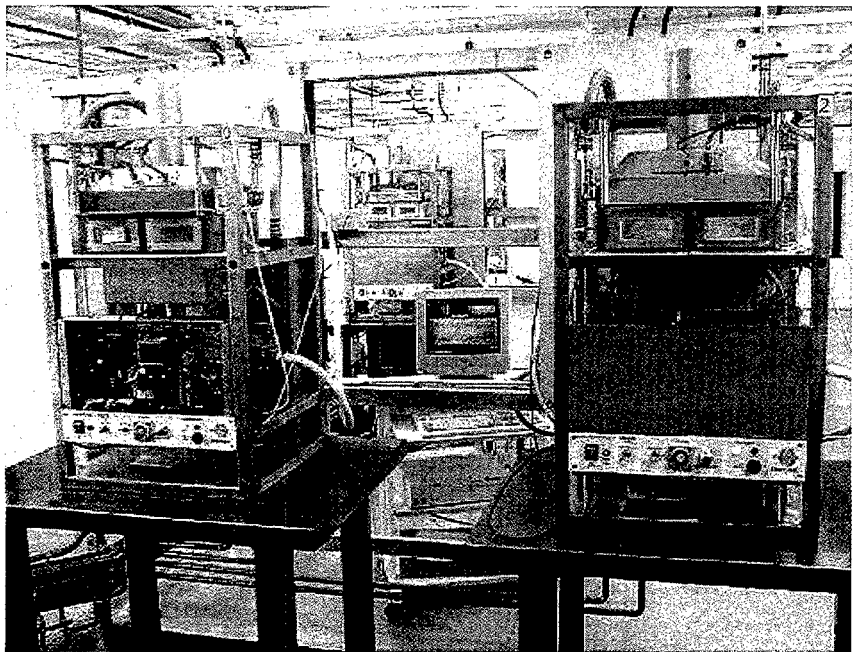


Fig. 1: Cámaras de combustión.

Las cámaras de combustión se instalaron en los laboratorios de Ikerlan en Vitoria y de Repsol en Villaverde (Madrid). Las cámaras se ajustaron (1) de tal forma que la carga térmica de los quemadores estuviera entre 100 kW/m^2 y 600 kW/m^2 lo que significa que los quemadores trabajaran en modo radiante. Este modo de trabajo es el de condiciones más críticas para las placas cerámicas. Los resultados de este ajuste fueron cargas térmicas de 200 y 300 kW/m^2 . En la Figura 2 puede apreciarse un quemador trabajando en modo radiante.

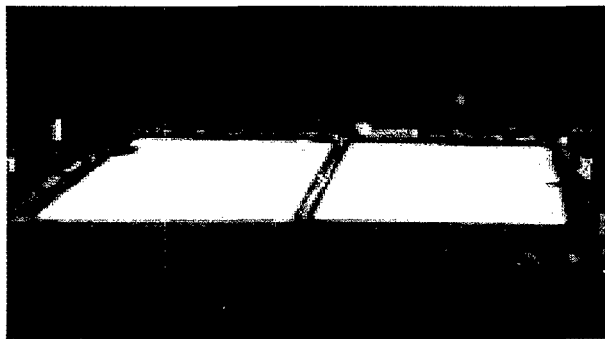


Fig. 2: Quemadores de Morgan Matroc trabajando en modo radiante.

Los parámetros de la combustión se medían diariamente, para verificar si la combustión era correcta, mediante un analizador portátil Testo Series 300, colocado en la chimenea de la cámara de combustión (1). Los parámetros y valores típicos medidos eran la temperatura de los humos que era alrededor de 66°C, el contenido de O₂ (4%) el exceso de aire ($\approx 1,3$), y el contenido de contaminantes como CO (0-15 ppm), CO₂ (11,1 %) y NO (3-7 ppm).

Además, se registraba de forma continua la temperatura de la placa mediante dos termopares; uno situado en la zona superior radiante, para medir cuál era la temperatura máxima que alcanzaba la placa, y otro en la cara opuesta. Los termopares se colocaban en un lateral de las placas, de tal manera que no influyeran ni en la entrada ni la salida de los gases para evitar posibles inhomogeneidades en la combustión. Las temperaturas registradas en la zona superior de la placa oscilaba, para diferentes placas, entre 800 y 950°C, mientras que las temperaturas de la zona inferior no sobrepasaban, en ningún caso los 100°C. Con estos valores y los datos de la conductividad térmica medidos para los materiales (Capítulo 3), en Ikerlan se determinó el perfil de temperaturas que se da en las placas cuando trabajan en modo radiante, mediante el programa de cálculo denominado Fluent (2). En la Figura 3 se muestra uno de esos perfiles de temperatura, pudiéndose apreciar como la zona de más alta temperatura está limitada al primer milímetro o milímetro y medio de profundidad de la placa.

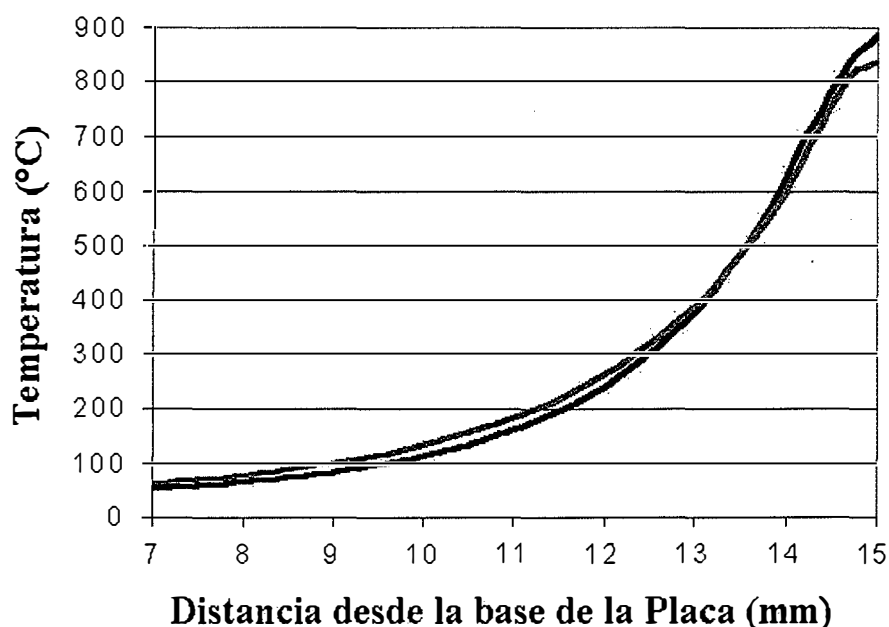


Fig. 3: Gradiente de temperatura de las placas I (rosa) y II (azul) trabajando en modo radiante (2).

Otro parámetro sobre el que se tiene control es el tiempo de trabajo en modo radiante de las placas o tiempo del ciclo. Los tipos de ciclo que se emplearon para el envejecimiento de las placas fueron, básicamente, dos. Ciclos cortos para realizar ensayos de fatiga térmica de las placas y ciclos de larga duración (de hasta 1 h), aunque se hizo más hincapié en los de larga duración porque se revelaron como los más agresivos para el material. En la Figura 4 se muestra un gráfico típico visualizado en la pantalla del equipo de control de la cámara de combustión. Se pueden apreciar las temperaturas de la zona superior (rojo) e inferior de la placa (azul) así como la variación y la proporción de O₂ (verde) y la temperatura de los humos (negro).

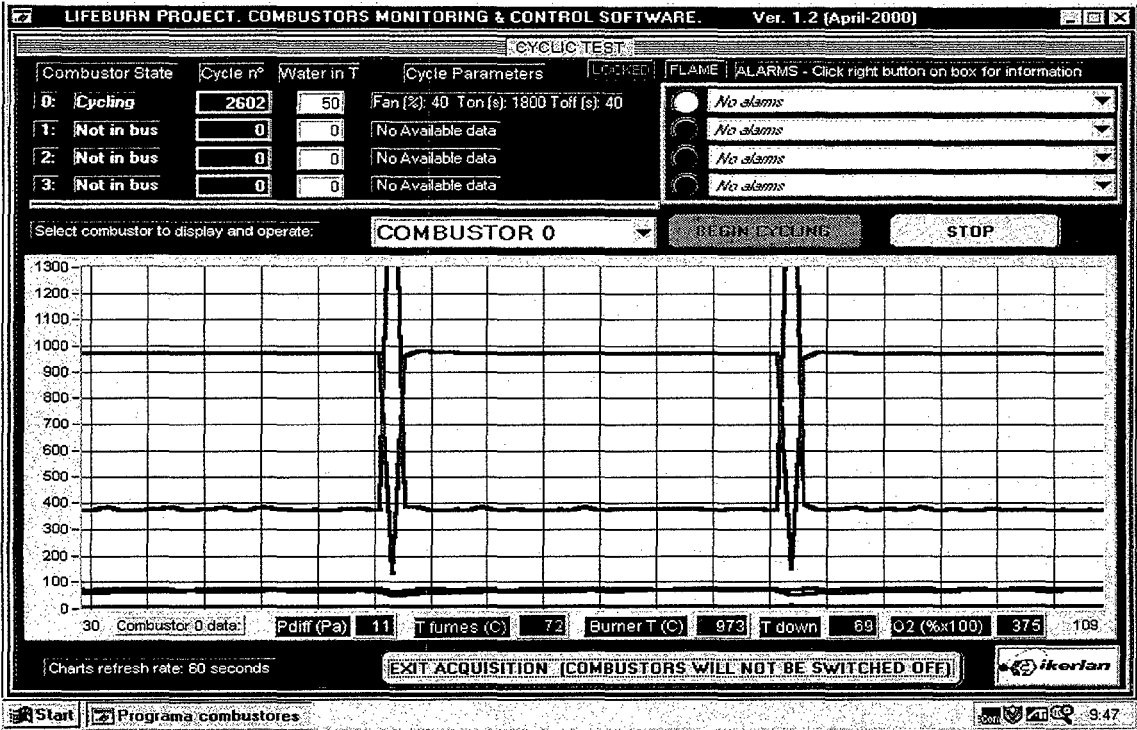


Fig 4: Gráfico de control que se visualiza durante un ensayo de combustión en las cámaras.

Los ensayos se prolongaban durante un número determinado de ciclos hasta alcanzar el tiempo total de ensayo programado. El resultado es una batería de placas ensayadas en un intervalo de horas que van desde las ~ 800 hasta las 3500 h. Los ensayos podían finalizarse, en algunos casos, cuando aparecía alguna reducción de la eficiencia radiativa de la placa, que se evidenciaba por unas zonas oscuras que aparecían en la superficie radiante. Asimismo, se consideraba que un ensayo había finalizado si se producía el retroceso de la llama, con una interrupción brusca de la combustión. En ningún caso se tuvo que detener un ensayo debido a

que se sobrepasaran los límites de emisión de contaminantes por una mala combustión. Es decir, en este aspecto no había señales que indicaran degradación en las placas

Las placas empleadas fueron, en un principio, las placas denominadas I. Estas placas sufrían continuamente el fenómeno de retroceso de llama cuando eran sometidas a los ensayos largos (1 h a la máxima temperatura), además, al tener un alto contenido en cristobalita (Capítulo 3), podrían darse problemas de integridad estructural si eran sometidas a un gran número de ciclos, ya que esta fase de la SiO_2 tiene un cambio brusco del coeficiente de dilatación térmica a 200°C y el calentamiento y enfriamiento continuo puede generar grietas. Por esta razón, se abandonó esta composición y el estudio se centró en las placas II y III. Las placas II soportaban mejor los ensayos de alta temperatura, pero en alguna ocasión, al utilizar propano, se volvió a producir el retroceso de llama. Morgan Matroc S. A. modificó el diseño de las mismas, disminuyendo aún más el diámetro del agujero para obtener las placas tipo III. Este tipo de placas no sufrió, en ninguna de las condiciones de ensayo, el retroceso de la llama.

4.3 Examen Visual de las Placas Envejecidas

Las placas mostraban en la zona de combustión un color blanco y al realizar un corte transversal de las mismas, se podía apreciar la gradación de colores que se observa en la Figura 5. Desde la superficie de arriba, aparecen sucesivamente capas que muestran colores de rojizos a marrones. La extensión de las regiones coloreadas variaba de unas placas a otras, entre 1 y 14 mm para las placas II, y entre 1 y 2 mm, para las III. Sin embargo, no fue posible establecer una relación directa entre la extensión de la coloración y el tiempo de envejecido, pero sí se puede asumir que este cambio de color está causado por las condiciones de combustión. Las placas sometidas a ciclos de combustión más largos presentaban generalmente un perfil de coloración mas extenso.

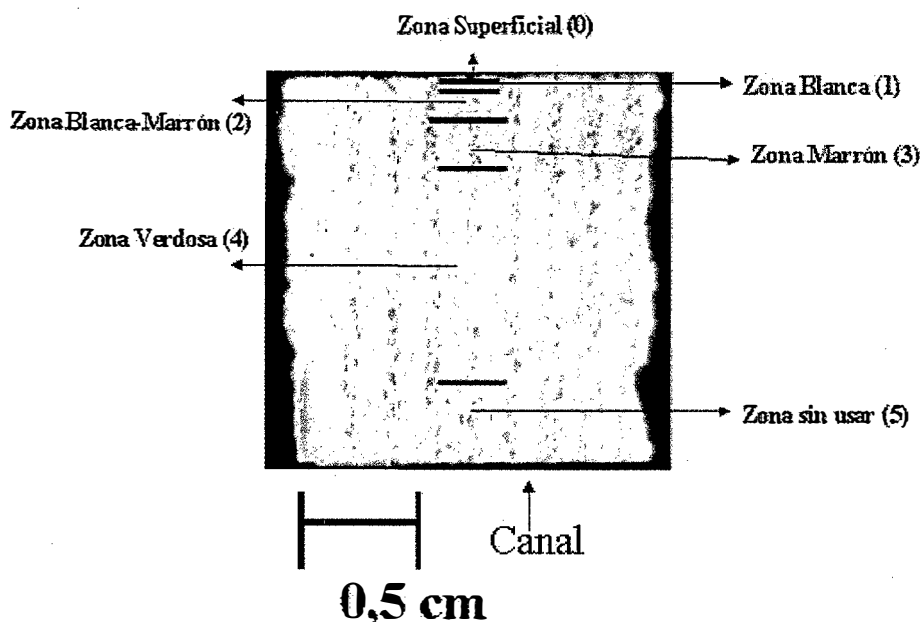


Fig. 5: Cambios de coloración de las placas. Vista de un corte transversal de una placa II envejecida (3535 h).

4.4 Espectroscopía Mössbauer

Es bien conocido que los compuestos de Fe, los óxidos especialmente, cuando son sometidos a tratamientos térmicos mediante ciclos de calentamiento/enfriamiento bajo condiciones oxidantes/reductoras experimentan transformaciones que conllevan la formación de especies oxidadas/reducidas diferentes relacionadas con la temperatura, atmósfera y duración del tratamiento. Estas reacciones de óxido-reducción implican cambios de volumen y su incidencia en un material refractario influye notablemente en la durabilidad del mismo. También es sabido que los compuestos y minerales de Fe presentan colores muy diversos que, en muchos casos, pueden ser correlacionados con la presencia de especies ferrosas o férricas en el material. La espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe proporciona información físico-química valiosa sobre especies de Fe presentes en sistemas complejos y materiales de muy diferente procedencia, que muchas veces es difícil de obtener por otros métodos analíticos. En particular, la espectroscopía Mössbauer permite determinar cualitativa y cuantitativamente los compuestos de Fe existentes y la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y seguir fácilmente la evolución de los mismos en las diferentes etapas de un proceso sin efectuar las operaciones químicas requeridas en otros métodos de análisis (4,6,7).

La existencia de impurezas de Fe en la cordierita sintética empleada en la fabricación del quemador y la observación del cambio gradual de color (ver Tabla II del Capítulo 3 y

Figura 5) que presenta el corte longitudinal de la placa del quemador sometida a ensayos de combustión motivaron la realización de un estudio mediante espectroscopía Mössbauer para determinar la evolución de las especies de Fe en diferentes zonas del quemador. Para ello, se tomaron tres muestras de diferentes zonas de una placa tipo II, envejecida durante 3535 h, una, de la zona superior de la placa degradada (zona blanca), otra, de una zona 1 mm hacia el interior (zona marrón) y la última, de la parte inferior de la placa, que se puede considerar no alterada. Las muestras se molieron en un mortero de ágata y se denominaron B1, B2 y B3, respectivamente.

El estudio por espectroscopía Mössbauer se realizó en colaboración con el grupo de Espectroscopía Mössbauer del Instituto de Química Física Rocasolano (CSIC) (3). Los espectros de las muestras se registraron a temperatura ambiente (RT), en la modalidad de transmisión con un espectrómetro convencional de aceleración constante equipado con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh. Todas las muestras se prepararon con un espesor de alrededor de 118 mg/cm^2 . Los espectros fueron ajustados a una suma de curvas Lorentzianas aplicando las siguientes restricciones: i) igual anchura de línea e igual área para los dos picos de un doblete; ii) igual anchura para los seis picos y áreas en la relación 3:2:1:1:2:3 para los picos 1 a 6, respectivamente, en los sextetes. Los desplazamientos isoméricos se calcularon tomando como referencia el espectro del $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente.

En la Figura 6 se pueden apreciar los espectros obtenidos para las tres muestras. Todos exhiben un patrón paramagnético similar en la parte central del espectro y una pequeña componente magnética, que sólo está bien resuelta en el espectro B1 (superficie de combustión). La componente paramagnética es la suma de al menos dos dobletes en los que solapan dos picos. Además, se puede observar claramente que la intensidad del pico de velocidad más alta, característico de especies de Fe^{2+} , disminuye desde el espectro B1 al B3.

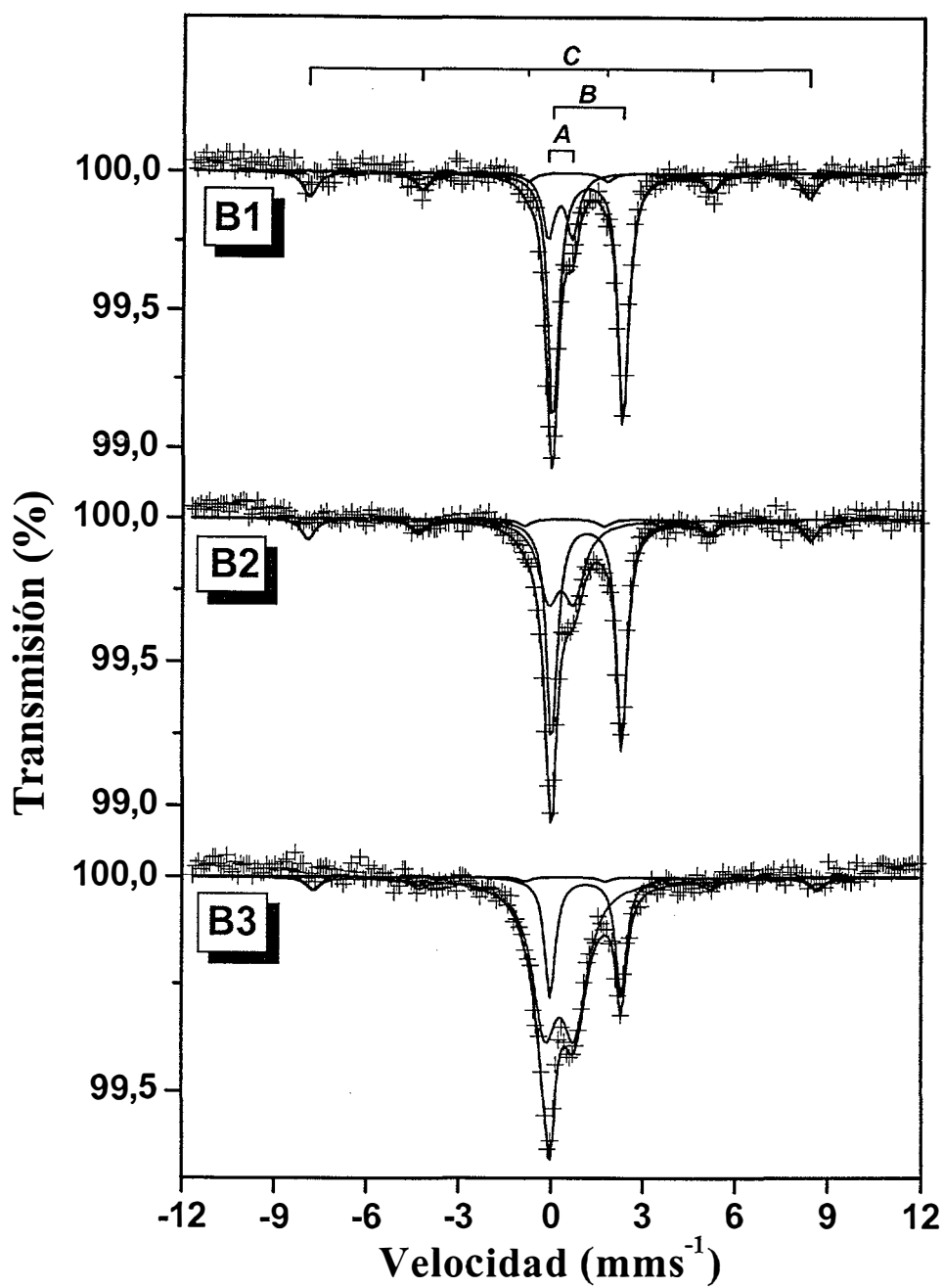


Fig. 6: Espectros Mössbauer de la superficie de combustión (B1), zona marrón (B2) y zona inferior sin degradar (B3) en una placa II envejecida durante 3535 h.

Los parámetros Mössbauer obtenidos en los ajustes están recogidos en la Tabla I.

Tabla I: Parámetros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras. δ = desplazamiento isomérico (relativo al α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ε =Desplazamiento cuadrupolar; Γ =anchura de línea a media altura; H = Campo magnético hiperfino; A_{rel} = área espectral relativa. Los errores estimados para δ , Δ , 2ε , Γ y A_{rel} son 0,01, 0,02, 0,04, 0,04 y 0,05, respectivamente. * = Valor de parámetro fijado en el ajuste. ^{max} = Valor máximo de H.

	B1	B2	B3	Asignación
Doblete A				
δ (mm s ⁻¹)	0,24	0,31	0,30	Fe ³⁺ en silicatos y óxidos de Fe ³⁺ spm
Δ (mm s ⁻¹)	0,79	0,82	0,97	
Γ (mm s ⁻¹)	0,48	0,82	1,00	
A_{rel}	0,18	0,33	0,68	
Doblete B				
δ (mm s ⁻¹)	1,17	1,16	1,15	Fe ²⁺ en silicatos
Δ (mm s ⁻¹)	2,29	2,29	2,32	
Γ (mm s ⁻¹)	0,42	0,42	0,42	
A_{rel}	0,65	0,54	0,25	
Sextete C				
δ (mm s ⁻¹)	0,35	-	-	Hematita y/o Óxidos de Fe ³⁺ finamente divididos
2ε (mm s ⁻¹)	-0,25	-	-	
Γ (mm s ⁻¹)	0,54	0,54*	0,54*	
H (T)	50,7	51,0 ^{max}	51,1 ^{max}	
A_{rel}	0,17	0,13	0,07	
A_A/A_B	0,3	0,6	2,7	

Estos parámetros permiten la asignación inequívoca de los dobletes A y B a Fe³⁺ y Fe²⁺, respectivamente. El valor de δ obtenido para A en B1 está claramente en el rango correspondiente a iones férricos en sitios tetraédricos, mientras que en B2 y B3 los valores de δ_A caen en la zona límite tetraédrico-octaédrico (son altos para tetraédricos y algo bajos para octaédricos) (4,5). Según su valor de Δ , A podría ser adscrito tanto a iones Fe³⁺ sustituyendo al Si o Al en la estructura del silicato, como a oxihidróxidos férricos superparamagnéticos (spm) (4,6,7). El ensanchamiento de línea, el aumento de δ y los altos valores de Δ (~1 mm s⁻¹) que presenta el doblete A en los espectros B2 y B3 indican que podría haber óxidos férricos spm que, junto al Fe³⁺ estructural, contribuyesen al doblete, siendo esta contribución menor en el espectro B1 que en el B2, y en éste menor que en el B3.

El valor de δ obtenido para B es típico de los iones Fe²⁺ situados en las posiciones octaédricas de silicatos, mientras que el de Δ es más bajo que los que se obtienen

normalmente para iones ferrosos en sitios octaédricos. El Fe^{2+} en posiciones octaédricas distorsionadas y en algunos casos también en posiciones tetraédricas puede presentar valores de Δ de ese orden (6). Los parámetros del doblete B son similares en todos los casos indicando que los iones Fe^{2+} ocupan sitios estructurales idénticos en las tres muestras.

Los parámetros obtenidos para el sextete C en B1 corresponden a los de la hematita. El progresivo ensanchamiento de línea que experimenta el sextete desde B1 a B3 indica la presencia de óxidos férricos spm en las muestras B2 y B3. Una posible interpretación de este resultado es que los óxidos férricos con pequeño tamaño de partícula presentes ya en la muestra original (B3) hayan coalescido en la superficie de combustión del quemador formando partículas de hematita de mayor tamaño.

La relación $\text{Fe}^{3+}_A / \text{Fe}^{2+}_B$ (A_A/A_B , Tabla 1) decrece de la muestra B3 a la B1 indicando que una cierta proporción de los iones Fe^{3+} existentes en la red sílicoaluminosa se va reduciendo a Fe^{2+} a medida que va disminuyendo la distancia a la superficie de combustión del quemador.

Estos resultados indican que las condiciones de combustión son suficientemente reductoras para reducir a Fe^{2+} parte del Fe^{3+} contenido en el material original y que la cuantía de esta reducción aumenta con la proximidad a la superficie de combustión del quemador. El aumento de tamaño de partícula de los óxidos férricos que se observa en la zona superficial del quemador puede ser originado por el calentamiento prolongado a alta temperatura. Los cambios de coloración del quemador tras los ensayos de combustión podrían, por tanto, haber sido causados por las citadas reacciones. Estos resultados muestran la utilidad de la espectroscopía Mössbauer en el estudio de la evolución de fases de Fe, incluso en muestras con muy bajo contenido de Fe.

4.5 Cambio de Fases Detectado en las Placas

Para relacionar los cambios de coloración en las placas con los posibles cambios en la composición de las fases, se utilizaron técnicas de difracción de rayos X. Se realizaron análisis sobre muestras extraídas de cada zona coloreada de diversas placas envejecidas y posteriormente molidas en mortero de ágata. Los difractogramas obtenidos no se diferenciaban de una zona a otra. También se analizaron muestras de las placas sin moler montadas en el portamuestras con la superficie de combustión como superficie de incidencia

de los rayos X, sin que tampoco se observasen diferencias con las muestras sin degradar. El que no se obtengan diferencias en el primer caso puede deberse a que las láminas no sean lo suficientemente delgadas y se estén mezclando la zona degradada con la zona sin degradar. En el segundo caso, la penetración de la radiación en la pieza puede estar enmascarando los posibles cambios de fase. Para evidenciar esto último se modificaron las condiciones de medida, seleccionando un ángulo de incidencia rasante ya que la penetración de los rayos X depende de ese ángulo según la expresión (8):

$$\text{Penetración} = \frac{\sin^2 \theta - \sin^2 \psi}{2\mu \times \sin \theta \times \cos \psi}$$

donde θ es la mitad del ángulo de difracción, ψ es igual a $\alpha \theta$, siendo α el ángulo de incidencia y μ el factor lineal de atenuación de la radiación del material, que no depende del estado físico ni de la porosidad. Este factor está asociado con el factor de absorción atómico μ^* , tabulado para los distintos átomos (9), de acuerdo con la expresión:

$$\mu^* = \frac{\mu}{\rho}$$

siendo ρ la densidad del material. La penetración de los rayos X para un material de cordierita utilizando un ángulo de incidencia (α) de $0,5^\circ$ resulta ser de $\approx 1 \mu\text{m}$, que es apreciablemente menor que la resultante para las condiciones normales de barrido ($\approx 25 \mu\text{m}$).

Teniendo en cuenta estas condiciones, se montaron muestras de las placas envejecidas en el portamuestras de tal manera que la superficie irradiada fuese la de combustión. Una vez registrado el espectro de difracción, se procedía a desbastar cuidadosamente la superficie analizada. Este proceso se repitió, secuencialmente, controlando siempre el espesor de la muestra con un micrómetro con una precisión de $\pm 0,001 \text{ mm}$.

Si bien todas las placas evidenciaban un cambio de coloración en la zona superior, se seleccionaron para los análisis aquellas que habían estado sometidas a mayor número de horas de envejecimiento, para que los posibles cambios producidos en las placas fueran más evidentes. En la Figura 6 se presenta una selección de los espectros más significativos obtenidos para una placa II degradada durante 3535 h, usando propano como combustible. Se puede observar como, en la superficie, junto a los intensos picos de cordierita, aparecen otros picos característicos de la espinela (MgAl_2O_4) y la forsterita (Mg_2SiO_4). Ambas fases disminuyen progresivamente su intensidad conforme nos adentramos hacia el interior de la muestra, hasta que desaparecen y los picos de cordierita recuperan la intensidad que tenían en

las placas nuevas. En este caso, se recuperan los difractogramas originales a $\approx 88 \mu\text{m}$ de profundidad.

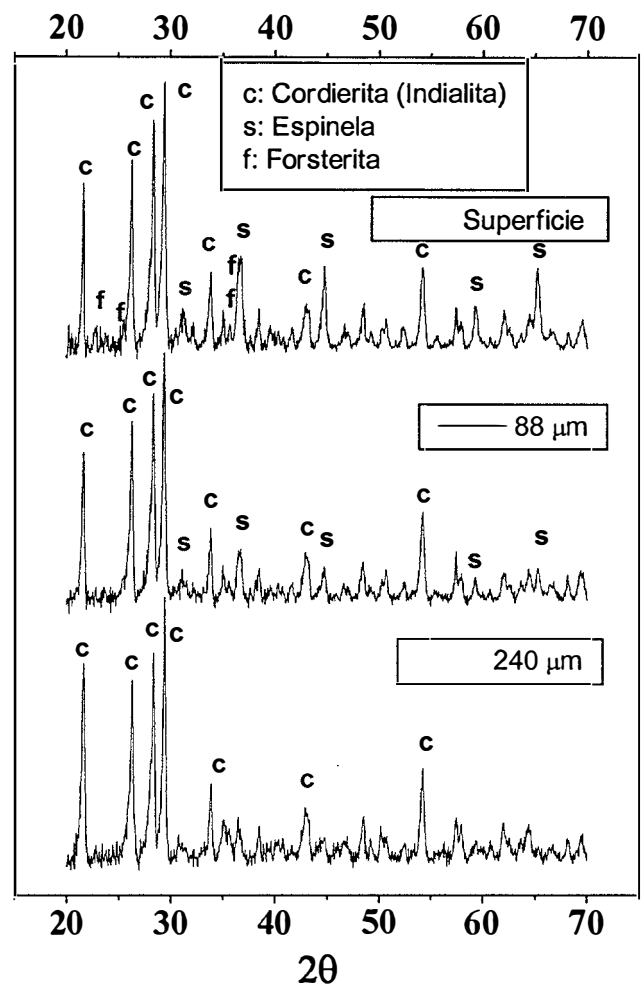


Fig 6: Espectros de rayos x obtenidos en condiciones de ángulo de incidencia rasante, para una placa II envejecida 3535 h. Las profundidades irradiadas (mostradas en la figura) están medidas desde la superficie de combustión. Las diferentes fases están reflejadas para cada espectro.

De forma similar, en la Figura 7, están representados los espectros obtenidos para una placa III envejecida durante 2520 h utilizando gas natural. En este caso, la espinela es la fase principal encontrada en la superficie de combustión, aunque se detectan también picos asociados a la cordierita y la forsterita. Progresivamente, hacia las capas interiores de la muestra se va produciendo un decrecimiento de la intensidad de los picos asociados a la espinela y la forsterita hasta que a $\approx 160 \mu\text{m}$ de profundidad, se vuelve a obtener una intensidad de los picos de cordierita semejante a las placas sin degradar. La extensión de la zona en que los cambios de fase son más acusados es similar en ambos tipos de placas. Aunque solo se han mostrado los resultados obtenidos para dos tiempos de envejecimiento, se obtuvo un resultado similar para placas envejecidas durante menos horas, con la única

diferencia de que el espectro original se conseguía a menor profundidad desde la superficie de combustión.

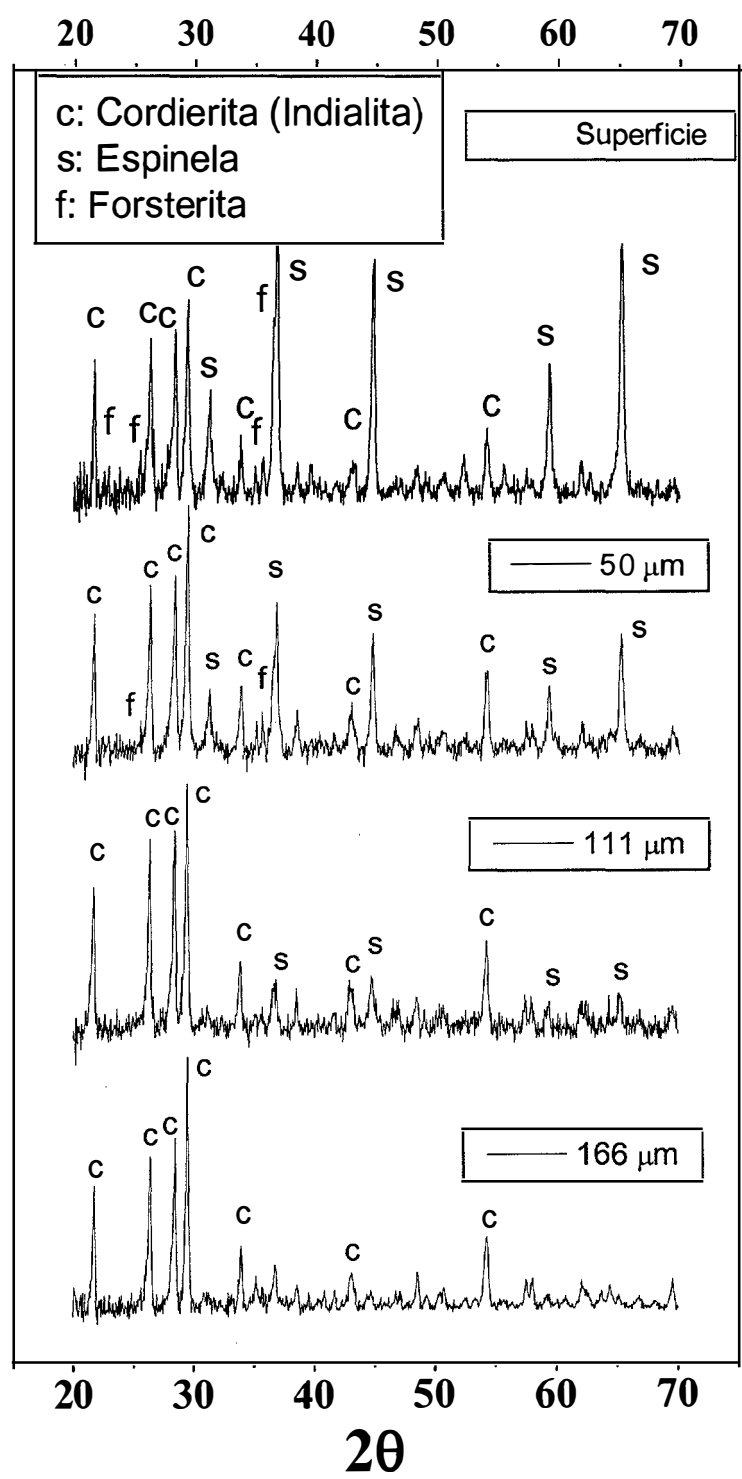


Fig 7: Espectros de rayos X obtenidos en condiciones de ángulo de incidencia rasante, para una placa III envejecida (2520 h), a diferentes profundidades (mostradas en la figura), medidas desde la superficie de combustión. Las distintas fases están reflejadas para cada espectro.

A la vista de los resultados anteriores, se puede asegurar que las nuevas fases detectadas en las placas II y III envejecidas son idénticas, lo cual, sugiere que el mecanismo de degradación en ambas placas es el mismo, independientemente de las condiciones de combustión (propano o gas natural).

En relación con el cambio de coloración de las placas, resaltado en el apartado 4.3, se puede decir que este cambio de fases ocurre en la zona blanca superficial. La técnica de rayos X no es capaz de resaltar los cambios que se puedan producir en las zonas coloreadas más profundas.

4.6 Evolución de las Microestructuras

Las muestras para el estudio microestructural se tomaron de distintas placas envejecidas (placa II y III) y se recubrieron de oro antes de ser examinadas con el MEB. También se realizaron microanálisis por EDS de las zonas de interés, en algunos casos, fueron puntuales y, en otros casos, se realizaron análisis promedio utilizando una ventana de análisis de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. Las micrografías MEB siempre se tomaron de secciones longitudinales de las placas envejecidas, paralelas a los canales, sin ninguna manipulación adicional, como puede apreciarse en la Figura 8.

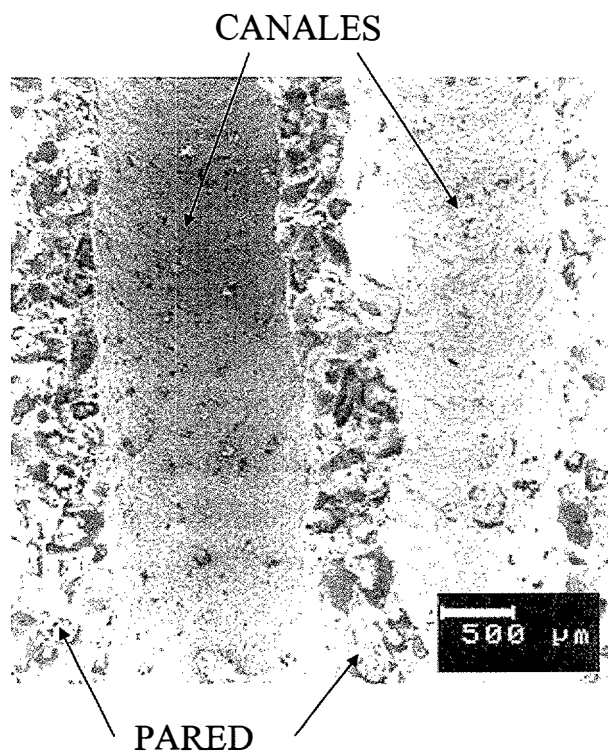


Fig 8: Vista del corte longitudinal a los canales. La zona sin rugosidades corresponde con la superficie interna de los canales.

En la Figura 9 se muestra un ejemplo la parte superior de un canal, cerca de la superficie de combustión, de una placa II envejecida durante 1117 h con gas natural. Esta zona tiene una extensión de aproximadamente 150 μm en profundidad. La microestructura es completamente diferente a la que se observaba en una placa sin envejecer (Fig 30 Capítulo 3), la fase vítrea que rodeaba los granos ha desaparecido y estos se revelan de forma clara y con un aspecto erosionado.

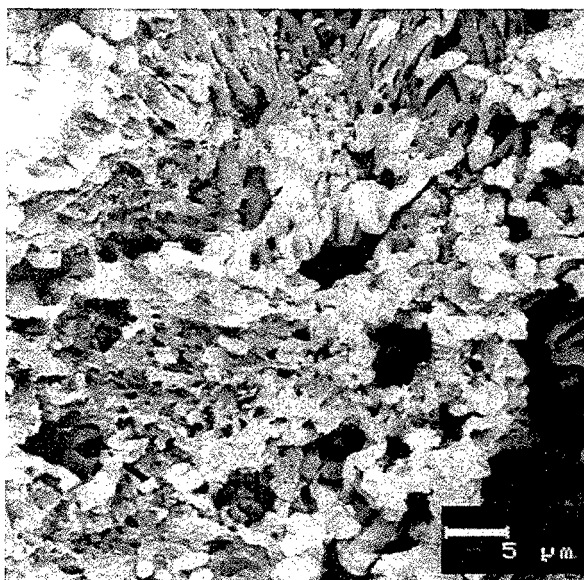


Fig 9: Micrografía MEB de una zona cercana a la superficie de combustión de una placa II envejecida (1117 h).

Continuando con la observación de zonas más profundas de la muestra ($>300 \mu\text{m}$ desde la superficie), siempre en la zona del canal, se pueden encontrar las microestructuras de la Figura 10. La zona marcada como “a” puede corresponder a una zona de cordierita, mientras que la zona “b” puede adscribirse a granos de mullita, debido tanto a la composición encontrada por los análisis EDS, sin apenas presencia de Mg, como por la estructura acicular característica de este material. Las zonas marcadas con “c” son muy ricas en Si, lo que hace posible su identificación con bolsas de fase vítrea.

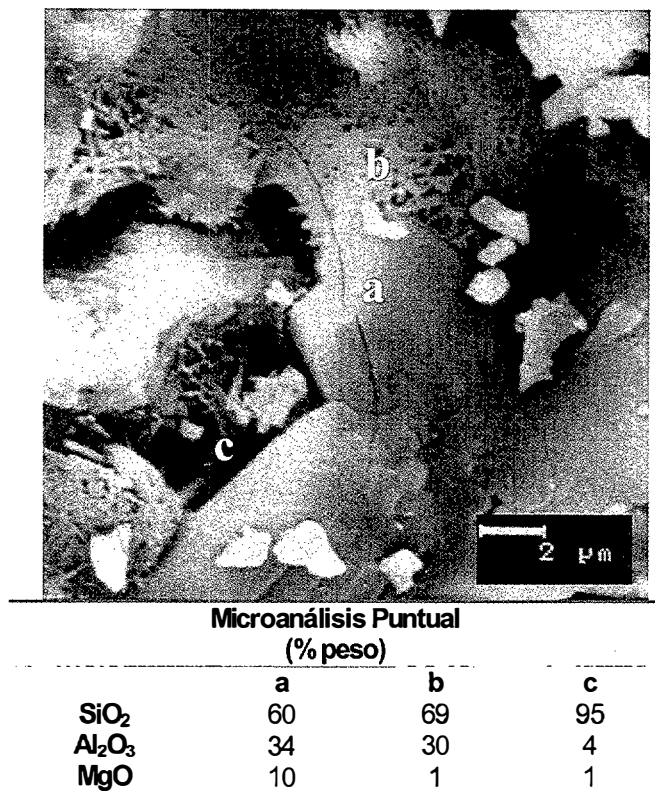
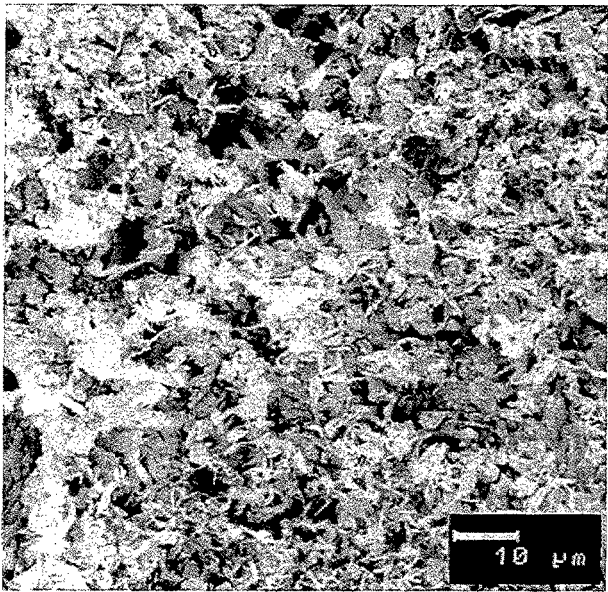


Fig. 10: Microestructuras de placa II envejecida durante 1117h. La posible adscripción de fases sería: (a) cordierita, (b) mullita, (c) fase vítrea según el análisis puntual de EDS que se muestra en la tabla adjunta. Se puede observar una grieta a lo largo de la región “a”.

Es interesante inspeccionar placas degradadas un mayor número de horas para ver que tipo de microestructuras de degradación se revelan. Por este motivo se analizó la zona de canales de un corte longitudinal de una placa II envejecida durante 3535 h con propano. En la Figura 11 se observa que no solo ha desaparecido la fase vítrea sino que aparece una microestructura degradada con estructuras en forma de escamas. Esta zona muestra un contenido menor en sílice al que se midió en las placas originales por EDS (Tabla IX del Capítulo 3).



Microanálisis de Ventana (% peso)	
SiO ₂	49
Al ₂ O ₃	42
MgO	9

Fig. 11: Microestructuras de degradación encontradas cerca de la superficie de combustión de una placa II degradada durante 3535h. La tabla adjunta muestra el resultado del análisis de toda la ventana.

De forma análoga, se examinaron los canales de placas III envejecidas. La zona superior de una placa III envejecida durante 2520 h (Fig. 12) presenta estructuras similares a las anteriores: desaparición de la fase vítrea y revelado de estructuras tipo escamas. Esas estructuras se extienden hasta ~ 80 μm hacia el interior del canal para los tiempos de envejecimiento más largos (~ 2500 h)

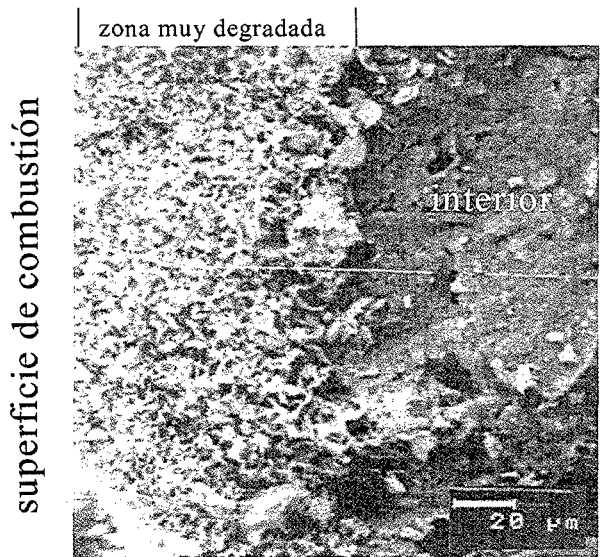
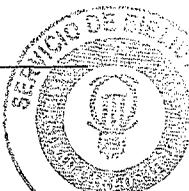


Fig 12: Micrografía MEB de una zona próxima a la superficie de combustión (lado izquierdo) en una placa III envejecida durante 2520h.



Para apreciar mejor las microestructuras de esa zona se observó a mayor magnificación, como se muestra en la Figura 13. El análisis de ventana vuelve a dar una composición con un contenido de sílice menor al inicial. El análisis puntual en las estructuras de plaquetas da, en este caso, una composición cercana a la cordierita, mientras que en otras muestras, estas mismas estructuras reflejaban un menor contenido de SiO₂. Esta diferencia puede ser debida a que el haz de electrones este detectando parte de la fase vítrea que pueda quedar debajo de esa estructura, ya que la escamas son muy delgadas. La morfología de estas estructuras hace pensar que sean granos de cordierita descomponiéndose o estructuras formadas en fase vapor. Estas estructuras no se observaron en la zona interior del canal.

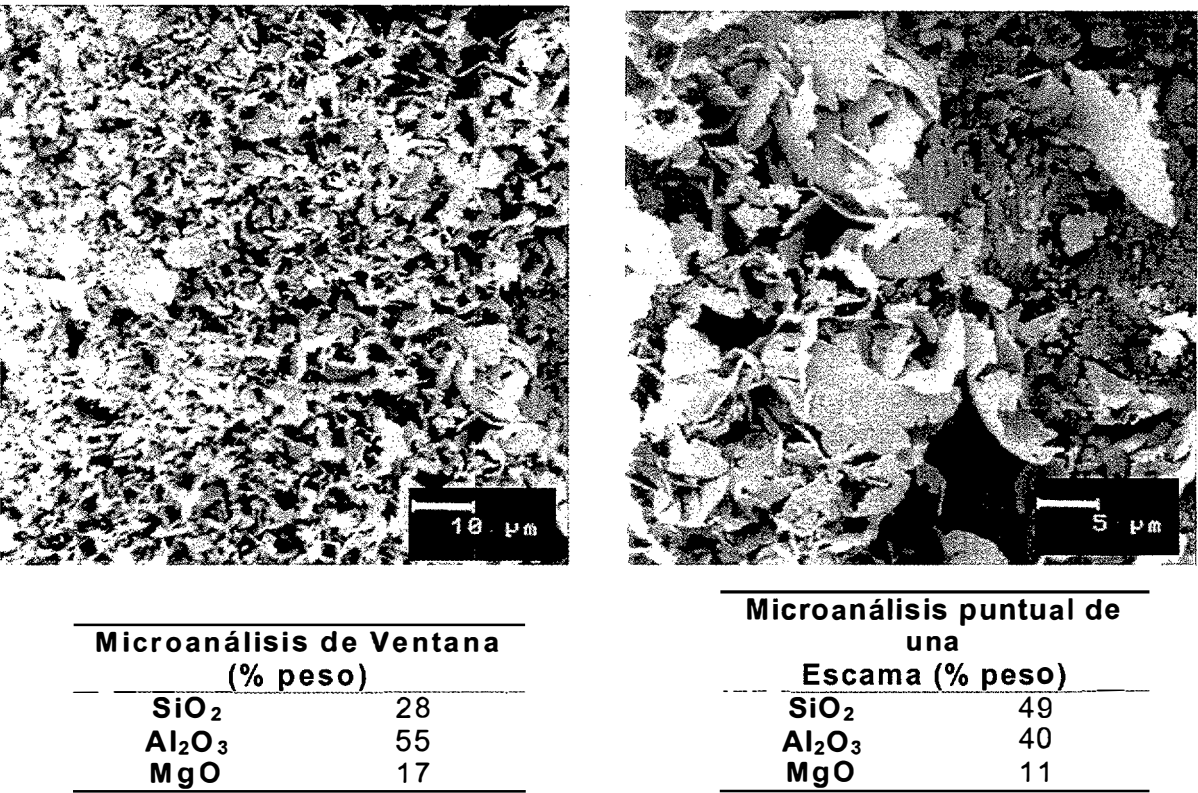
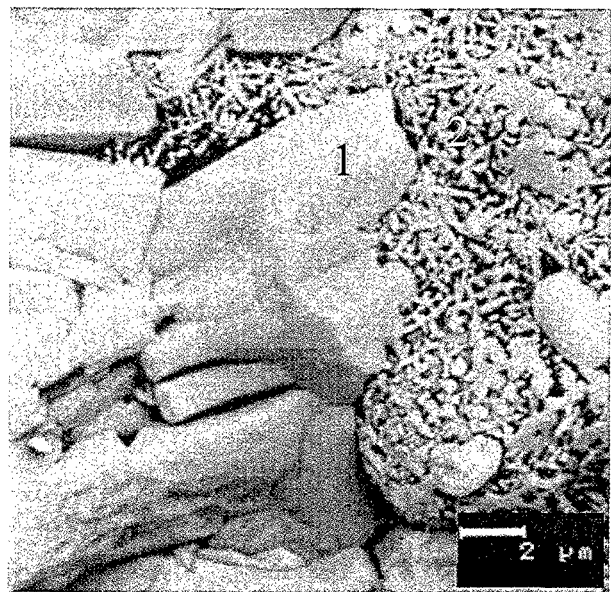


Fig 13: Detalles de la Fig. 12 mostrando las estructuras de degradación tipo plaquetas. En las tablas adjuntas se muestran los correspondientes análisis EDS.

En la zonas interiores de los canales (que en el caso de la placa III no se extienden más allá de 1 o 2 mm desde la superficie) se observan estructuras como las de la Figura 14. Se puede apreciar un grano prismático de cordierita rodeado de una zona de granos aciculares de mullita de acuerdo con los análisis EDS de la tabla adjunta. Esta microestructura es, posiblemente, similar a la original de la placa, que aparece oculta por el vidrio



Microanálisis puntual		
(% peso)		
	1	2
SiO ₂	55	48
Al ₂ O ₃	36	49
MgO	9	3

Fig. 14: Grano hexagonal de cordierita (1) y estructuras de mullita (2) encontradas justo debajo de la zona degradada de la Fig. 12. Los microanálisis correspondientes aparecen en la tabla adjunta.

La inspección de la superficie de combustión cercana a un canal de una placa III envejecida durante 2850 h revela microestructuras como la que se refleja en la Figura 15. Los granos prismáticos son atribuibles a granos de cordierita. Y si se examina a mayores aumentos (Figura 16) se verifica que es un grano de cordierita que se ha ido afinando por sus extremos.

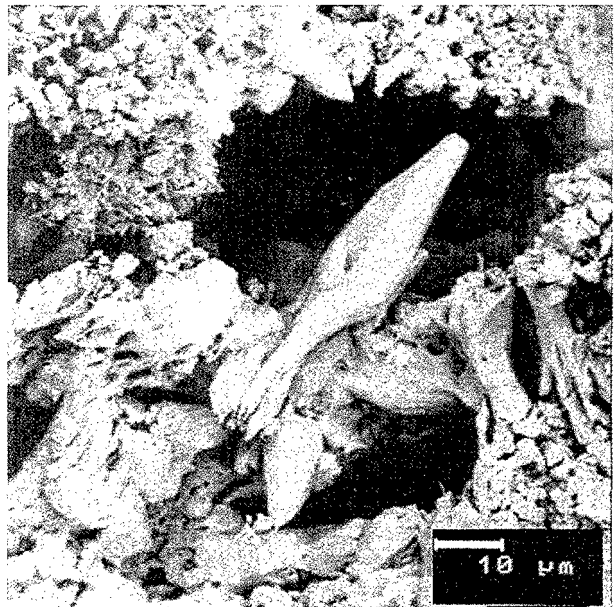
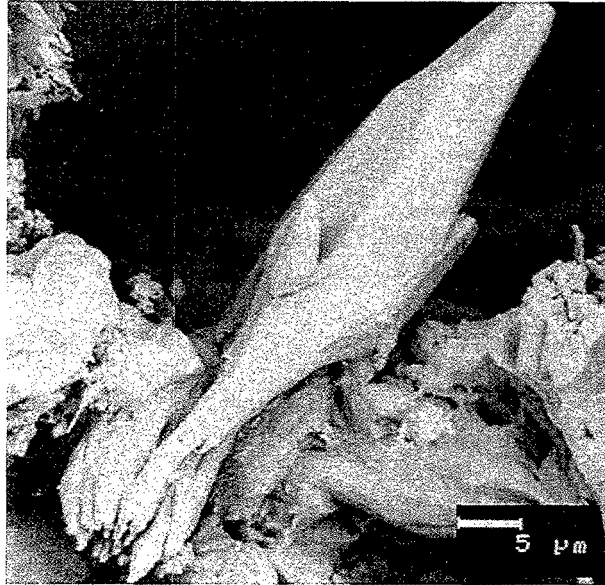


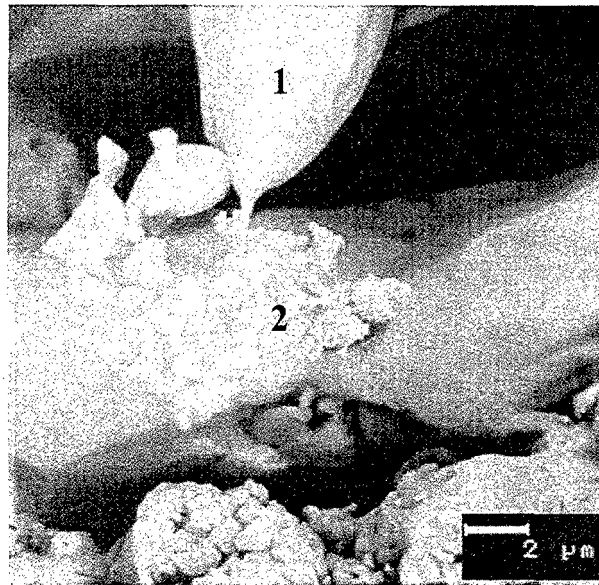
Fig. 15: Granos de cordierita encontrados en la zona superior de una placa III envejecida durante 2850 h.



Microanálisis puntual del grano (% peso)	
SiO ₂	56
Al ₂ O ₃	34
MgO	10

Fig. 16: Detalle de la Figura 15. Grano de cordierita descomponiéndose. La tabla adjunta indica el análisis EDS puntual realizado sobre el grano.

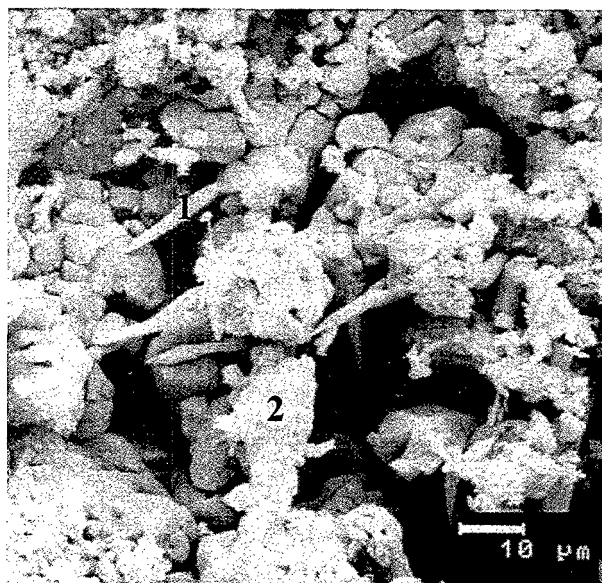
La descomposición de los granos de cordierita se hace más evidente en la Figura 17, donde se ve como el extremo de un grano se está descomponiendo y aparecen pequeños precipitados. En la tabla adjunta se muestran los análisis EDS realizados sobre el grano de cordierita y los precipitados, mostrando como la composición de esos precipitados aumenta en MgO y Al₂O₃, respecto al análisis obtenido para el grano de cordierita.



Microanálisis puntual (% peso)		
	1	2
SiO ₂	56	33
Al ₂ O ₃	34	41
MgO	10	26

Fig. 17: Detalle de la Fig. 15. Extremo de un grano de cordierita desintegrándose (1) y precipitados resultantes (2). La tabla adjunta muestra los análisis EDS puntuales del grano de cordierita y de los precipitados.

En otras zonas de la misma superficie de la placa, se pueden observar microestructuras que evidencian una desintegración mayor de los granos de cordierita. En la Figura 18 se distinguen estructuras alargadas que tienen composición de cordierita y son los restos de los granos, y zonas glomerulares que se aprecian a su alrededor con una composición rica en MgO y Al₂O₃, lo que hace suponer que se trate de espinela y/o forsterita, ambas detectadas por difracción de rayos X (apartado 4.5) en la superficie de las placas envejecidas.



Microanálisis puntual (% peso)		
	1	2
SiO ₂	51	22
Al ₂ O ₃	38	60
MgO	11	18

Fig. 18: Micrografía MEB de la superficie superior de una placa III degradada formada por granos alargados de cordierita y una gran cantidad de pequeños granos de atribuibles a espinela y forsterita. En la tabla adjunta se muestran el microanálisis puntual de estas dos microestructuras.

Las estructuras de degradación observadas en las placas II y III tienen características similares, lo que supone de nuevo que el mecanismo de degradación es común para ambos tipos de placas.

Debe apuntarse que la adscripción de las fases a determinadas estructuras o granos es aproximada y está basada principalmente en los microanálisis y, algunas veces, en la morfología de los granos. Los microanálisis realizados por EDS, aunque son análisis puntuales, recogen información de un volumen finito (del orden de una micra) por debajo de la superficie. De esta forma, las fases que no se ven en la superficie pueden influir en el resultado de los análisis, además, los análisis se realizaron sin patrones, lo que puede explicar el ajuste imperfecto con los compuestos estequiométricos.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se realizaron análisis promedios de distintas zonas a lo largo del canal, utilizando ventanas de análisis con unas dimensiones de 50μm × 50μm. Los contenidos de SiO₂, Al₂O₃ y MgO obtenidos de los microanálisis a lo largo del

canal, están reflejados en las Figuras 19 y 20, para ambos tipos de placas y tiempos largos de envejecimiento.

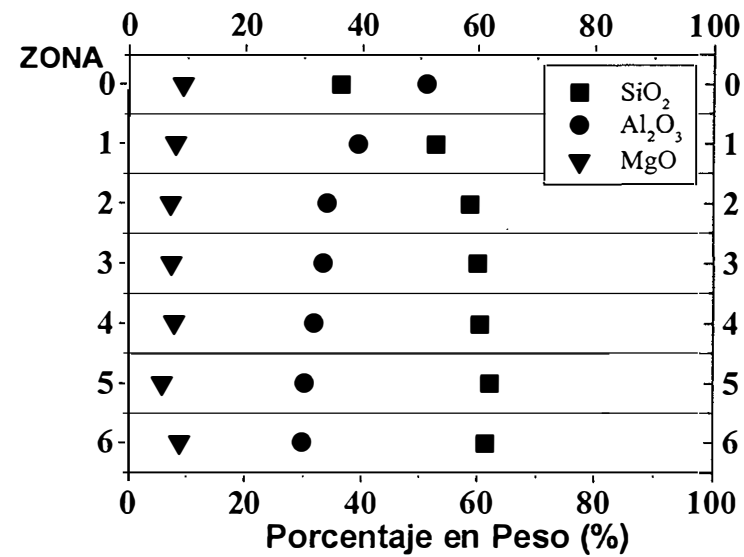


Fig. 19: Análisis EDS de la sección longitudinal de un canal de una placa II envejecida durante 2000 h. Cada zona se corresponde con las zonas marcadas en la Fig. 5.

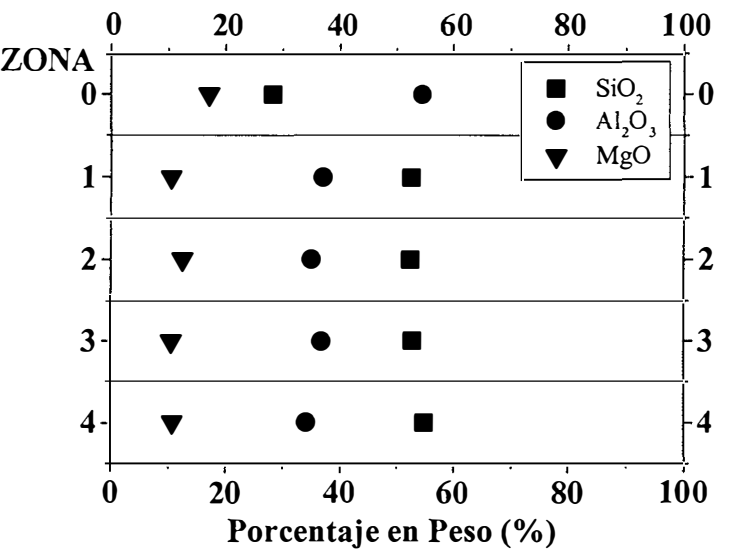


Fig. 20: Análisis EDS de la sección longitudinal de un canal de una placa III envejecida 2580 h. Cada zona se corresponde con una profundidad distinta a lo largo de la superficie del canal, desde la superficie de combustión hasta la zona no degradada de la placa (zona 4).

A partir de las Figuras 20 y 21, resulta obvio que el porcentaje de SiO_2 decrece significativamente en la zona superior de las placas, comparando con el nivel que se obtiene para zonas más internas. Este resultado está totalmente de acuerdo con los cambios microestructurales expuestos, es decir la lixiviación de la fase vítrea y la descomposición de la cordierita en espinela.

4.7 Desplazamiento de la Composición

La disminución del contenido de sílice está íntimamente relacionada con las nuevas fases que aparecen. Los análisis EDS promedios realizados en las zonas interiores de las placas III daban 53 % de SiO_2 , 36 % de Al_2O_3 y 11 % de MgO , todos los porcentajes en peso, lo que significa una composición bastante similar a los análisis químicos de las placas III originales, 51 % de SiO_2 , 35 % de Al_2O_3 y 14 % de MgO , considerando que los análisis EDS se realizaron sin patrón. Estos dos análisis se pueden utilizar para conseguir los factores de corrección de los análisis EDS. Dividiendo los análisis químicos por los análisis promedios se obtienen los factores 0.96 para el contenido en SiO_2 , 0.97 para el contenido en Al_2O_3 y 1.27 para el MgO . Si se corrige la composición promedio que se obtiene para una placa III envejecida durante 2580 h en la zona de combustión (28,3 % de SiO_2 , 54,6 % de Al_2O_3 y 17,1 % de MgO), la composición que se obtiene (27 % de SiO_2 , 52 % de Al_2O_3 y 21 % de MgO) se desplaza al campo primario de cristalización de espinela (Fig 21) de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (10). Las fases compatibles con esta composición son la cordierita la espinela y la forsterita, en las proporciones de 51%, 48% y 1% respectivamente. Estas tres fases son las que se detectan mediante difracción de rayos X en la parte superior de las placas envejecidas. Es interesante resaltar que el punto invariante para esta composición es ahora 1370°C, disminuyéndose la refractariedad del sistema comparada con la composición inicial de la placa.

pueden apreciar dos tendencias diferentes dependiendo del tipo de placa. Hay una clara reducción (74%) del módulo elástico en las placas II con el tiempo total de envejecimiento, mientras que en las placas III la reducción es imperceptible.

El efecto del ciclado puede evaluarse considerando placas que, habiendo sido sometidas al mismo tiempo total de envejecimiento, tengan un numero de ciclos diferente. Este es el caso de tres placas de material III envejecidas durante 2500 h pero sometidas a 5066, 7634 y 10082 ciclos, respectivamente, como se ve en la Tabla II.

Tabla II: Módulo elástico de tres placas del tipo III envejecidas durante 2500 h pero con distinto número de ciclos.

Nº de Ciclos	E (GPa)
10082	3,6±0,1
7634	3,5±0,1
5066	3,4±0,1

Los valores de módulo elástico reflejados en la tabla evidencian que el número de ciclos no tiene una influencia apreciable sobre este parámetro.

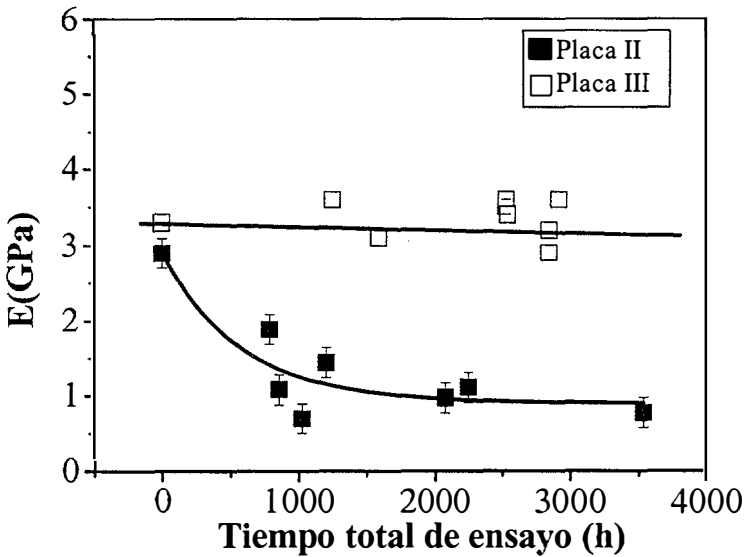


Fig. 22: Módulo elástico frente al tiempo total de envejecimiento. Los símbolos sólidos y huecos se refieren a las placas II y III respectivamente.

El modulo de elasticidad es una propiedad másica del material (11), por lo tanto, si la zona de degradación es muy pequeña comparada con el volumen total de la muestra el efecto sobre el modulo elástico es mínimo. Esto es lo que pasa en las placas III, mientras que en las placas II la reducción del módulo elástico indica que la zona de degradación es mucho más extensa. Observando la Figura 22 puede afirmarse que, en el caso de las placas II, la reducción más importante del módulo se produce en las 1000 primeras horas para después estabilizarse.

4.8.2 Tensión de Fractura

Para poder obtener probetas adecuadas para los ensayos de flexión en tres puntos se mecanizaron probetas con unas dimensiones de 13 mm × 15 mm × 130 mm. El número máximo de barras extraídas de cada placa fue de 8. La superficie sometida a tracción fue la de combustión, lo que hace resaltar el efecto de la degradación, ya que los defectos cercanos a la superficie gobiernan la fractura. La tensión de fractura está relacionada con el tamaño del defecto crítico (12) según la expresión:

$$\sigma_{\max} = k \frac{1}{g(d)^{\frac{1}{2}}}$$

donde “k” es una constante del material, “g” es un factor geométrico y “d” es el tamaño del defecto crítico. De esta forma, un incremento de “d” tiene una influencia notable en σ_{\max} .

Los valores de tensión de fractura frente al tiempo de degradación para las placas II y III se muestran en la Figura 23. De nuevo, todos los datos han sido reflejados en el mismo gráfico, independientemente del combustible utilizado. Se produce una reducción de la tensión de fractura con el tiempo total de ensayo para los dos tipos de placas, que es mayor en el caso de las placas II (90%) que en las placas III (25%). Esto quiere decir que el tamaño del defecto aumenta más rápidamente en el caso de las placas II que en las placas III, aunque un posible decrecimiento de la tenacidad (k) no debería descartarse.

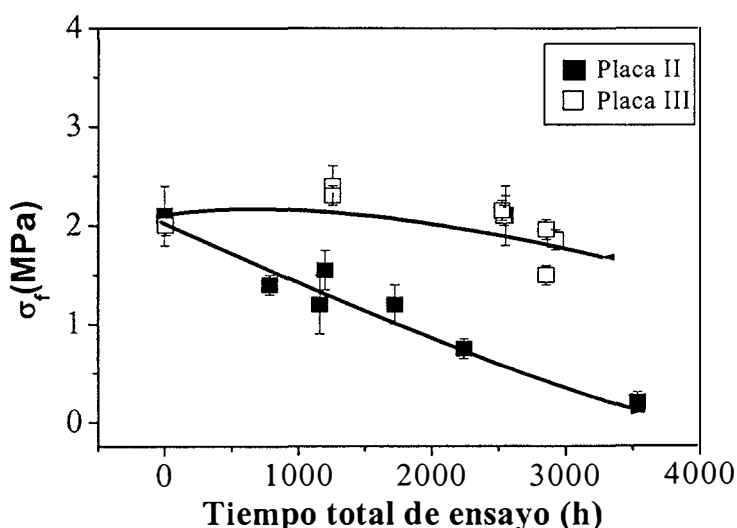


Fig. 23: Tensión de fractura para diferentes tiempos de envejecimiento o. Los símbolos sólidos se refieren a las placas II, mientras que los huecos lo hacen a las placas III.

De nuevo, se desprende de los resultados que el parámetro crítico para la disminución de la tensión de fractura es el tiempo total de ensayo, más que el número total de ciclos o el tipo de combustible empleado. Este decrecimiento de la tensión de fractura está provocado por la extensión de la zona de degradación (defecto crítico) con el tiempo de ensayo. El diferente comportamiento que muestran las placas II y III, reflejado en la Figura 23, indica que la extensión de la degradación es distinta en los dos tipos de placas, como también se observaba en el módulo elástico, aunque, la disminución de los valores es más acusada en el caso de la tensión de fractura. Esto se explica teniendo en cuenta que en el ensayo de flexión se resalta cualquier defecto presente en la superficie a tracción, que coincidía con la superficie de combustión, mientras que el módulo elástico es una propiedad másica lo que hace que se palien los defectos superficiales. De todo lo expuesto, se deduce que la extensión de la degradación es mayor en la placa II, aunque los análisis de DRX revelaban que la extensión de la zona degradada en que se observaban los cambios de las fases cristalinas era similar en los dos tipos de placas.

Para evidenciar el efecto de la extensión de la zona degradada y poder relacionarlo con el tiempo total de degradación, se realizó el siguiente experimento: se mecanizaron muestras de placas, degradadas durante diferentes tiempos, con unas dimensiones de $13 \times 20 \times 60$ en mm. La configuración alveolar de la superficie inferior de las mismas fue eliminada mediante desbastado con papel de SiC de 120 y se midió el módulo elástico a flexión, golpeando en la superficie de combustión. Una vez realizada la medida, la superficie superior se eliminaba mediante un desbastado fino (papel de SiC de 600), controlando el espesor reducido mediante un tornillo micrométrico. A continuación, se repetía la medida, y así sucesivamente, hasta que el valor del módulo se estabilizaba. En las Figuras 24 y 25 se representan los resultados obtenidos para probetas mecanizadas de las placas II y III, respectivamente.

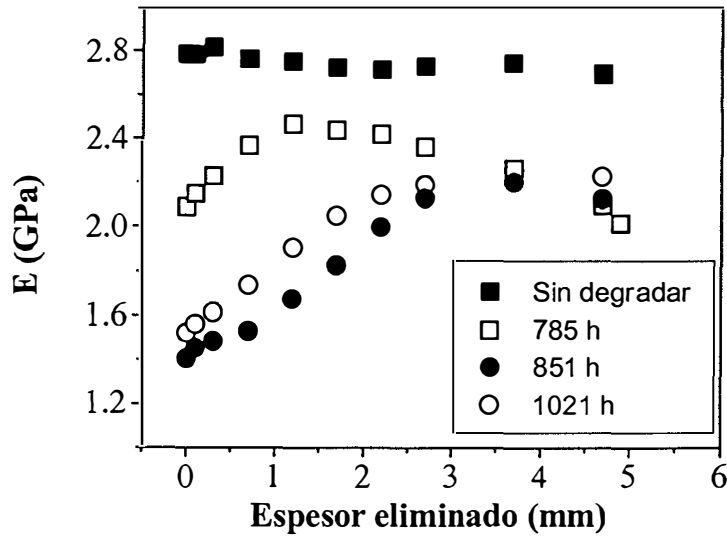


Fig. 24: Módulo elástico de las barras mecanizadas de placas II en función del espesor de la capa superficial eliminada (envejecidas durante distintos tiempos). También se representan, por comparación, los valores obtenidos de una placa original, siguiendo el mismo procedimiento.

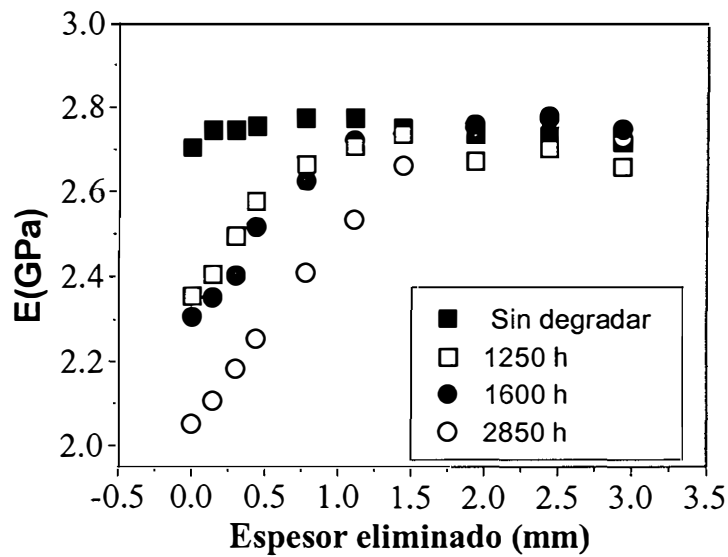


Fig. 25: Módulo elástico de las barras mecanizadas de placas III, envejecidas durante distintos tiempos, en función de la capa superficial eliminada (medido desde la superficie de combustión). También se representan, por comparación, los valores obtenidos de una placa original, siguiendo el mismo procedimiento.

De la observación de las Figuras 24 y 25 se deduce que hay una recuperación del módulo elástico, conforme se va eliminado la superficie degradada, en ambos tipos de placas y para los distintos tiempos de degradación. La reducción del módulo elástico de un material puede deberse a un incremento de la porosidad (11) y/o a la presencia de grietas. Parece evidente que el aumento de “porosidad” está causado por la pérdida de materia observada en las microestructuras degradadas (ver apartado 4.6). Por otro lado, las placas originales no se

ven prácticamente afectadas por el experimento, lo que permite asegurar que los cambios observados en las placas envejecidas son únicamente atribuibles a las muestras.

De la misma forma, la diferencia más apreciable entre ambos tipos de placas es que mientras que las barras de las placas III recuperan totalmente el módulo elástico de la placa sin degradar (Fig.25), las muestras de las placas II no lo hacen (Fig. 24). Esto parece indicar que la degradación de las mismas habría llegado a zonas más profundas y que por esta razón no recuperan el valor del módulo elástico que poseen las placas nuevas.

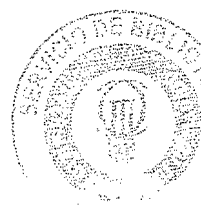
Analizando cada tipo de placa por separado se observa que en las placas II degradadas se produce un ligero decrecimiento del módulo de elasticidad una vez que se ha alcanzado el módulo máximo. Si se normalizan los valores de módulo elástico a ese módulo elástico recuperado, se observa que el espesor a eliminar para alcanzarlo es de aproximadamente 2 mm para la placa envejecida durante 785 h, 4 mm para la envejecida durante 851 h y 5 mm, al menos, para la envejecida durante 1021 h. En el caso de las placas III (Fig. 25) , la placa envejecida durante 1250 h recupera el valor de la placa original, estabilizándose cuando se ha eliminado algo menos de 1,5 mm de zona degradada mientras que la placa envejecida durante 1600 h lo recupera totalmente al eliminar 2 mm y la degradada durante 2850 h lo hace tras desbastar 2,5 mm, Además, el módulo elástico estas barras, medido antes de eliminar la superficie degradada, es menor cuanto mayor es el tiempo de envejecimiento al que han sido sometidas las placas.

El diferente comportamiento mecánico de los dos tipos de placas debe estar asociado, en un principio, a las diferencias en el diámetro del canal. El que el diámetro del canal de la placa III se menor que el de la placa II produce que la velocidad de la mezcla de gases sea mayor en aquella, para la misma carga específica del quemador. Entonces, el frente de llama se estabiliza más lejos de la superficie del quemador o no penetra tanto en los canales, lo que produce un decrecimiento en la temperatura local alrededor de los canales, comparado con las placas con un diámetro de agujero mayor (2). Esta temperatura local superior puede contribuir a que se produzca una cinética de degradación más rápida en el caso de las placas II. Otro motivo, que no debe descartarse como posible, es la presencia aunque mínima de cristobalita, y el mayor contenido en cuarzo, en la composición de las placas II (Capítulo 3). Ambas fases cristalinas tienen un cambio muy brusco de coeficiente de expansión térmica a 200 y 600°C respectivamente, lo que puede provocar el agrietamiento del material al ciclarse entorno a esa temperatura. Si bien no se pudo verificar que el número de ciclos influyera negativamente en las propiedades mecánicas de las placas (Tabla II).

Sobre la bases de estos resultados se puede afirmar que el parámetro crítico de degradación es el tiempo total de ensayo y no el número de ciclos

4.9 Referencias

1. R. Marín, "Standardised Combustion Chamber (SCC) for burner testing" Informe N° 15 del Proyecto Lifeburn, 2001.
2. R. Marin y L. Díaz, "Modeling Operating Condition in CSH burners", Informe N° 47 del Proyecto Lifeburn, 2000.
3. M. Gracia, J. R. Gancedo, E. García, P. Miranzo and M. I. Osendi, "Mössbauer study of a cordierite burner". ICAME 2001, Oxford (UK), Abstract T7/8.
4. J. M. D. Coey, "Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry" Capítulo 14, pp. 443-509, Plenum Press, New York (1984).
5. J. F. Marco, M. Gracia, J. R. Gancedo, T. González-Carreño, A. Arcoya y X. L. Seoane, "On the state of iron in a clinoptilolite", *Hyper. Interact.* **95**, 53, (1995).
6. G.M. Bancroft, "Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemist and geochemist" McGraw-Hill Co. Lim., London (1973).
7. J. M. D. Coey, "Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques. The contribution of Mössbauer spectroscopy", *At. Energy Rev.* **18**, 73 (1980).
8. L. S. Levin, G. Kimmel, "Quantitative X-ray Diffractometry", Springer-Verlog, New York Inc. (1995).
9. D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Ed.", CRC Press, Inc., Boca Raton I L, 1991.
10. W. Schreyer y J. F. Schairer, "Composition and Structural States of Anhydrous Mg-Cordierites: A re-investigation of the system $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ ", *J. Petrol.* **2**, 324-406 (1961).
11. W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann. "Introduction to Ceramics". John Wiley and Sons, 1976.
12. A. Jayatilaka, "Fracture of Engineering Brittle Materials", Applied Science Publishers, Ltd., 1979.



Capítulo 5

Mecanismos de Degradación

5.1 Introducción

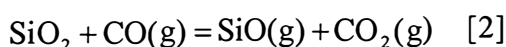
La corrosión es la alteración física y química de un material como resultado de su interacción con el ambiente en el que trabaja. Cuando esto ocurre, se produce una situación de no equilibrio y el alejamiento o la cercanía a este marcará la cinética del proceso. Uno de los parámetros que se usan para clasificar la corrosión (1) es el medio fisicoquímico en el que ocurre el ataque. Si el ataque se produce por especies fundidas se denomina “corrosión en caliente”. Si se produce por los gases presentes en el ambiente de trabajo se denomina “corrosión por gases calientes”. En el siguiente apartado se profundizará en este último tipo de ataque y las conclusiones de este estudio se aplicarán al análisis de la degradación observada en los quemadores cerámicos de cordierita. Se contrastará el mecanismo de degradación dominante con los diferentes experimentos y también se realizará un cálculo estimativo de la cinética del proceso de degradación en estos quemadores.

5.2 Corrosión por Gases Calientes de Materiales Cerámicos.

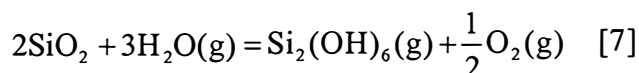
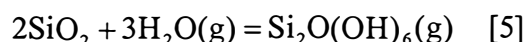
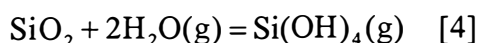
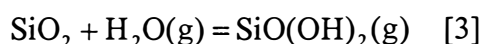
El mayor número de estudios sobre corrosión en materiales se refieren a la corrosión en caliente durante la combustión de gasolinas o carbón (2-10), asociada a la formación de partículas de óxidos diversos.

Sin embargo, los gases que se utilizan como combustibles no tienen un contenido tan elevado en impurezas como puede tener la gasolina o el gas-oil y, por este motivo, las especies que pueden producir la corrosión del material son distintas y los mecanismos de degradación que se producen también. La atmósfera de combustión se caracteriza, como se vio en el Capítulo 2, por la presencia de CO₂, NO, NO₂ y CO, perjudiciales para el ser humano, o de H₂, H₂O, CO, OH, O₂ e Hidrógeno monoatómico, que pueden afectar al material que soporta la combustión. Dependiendo de la naturaleza del material, unas especies serán más agresivas que otras y los mecanismos que gobiernan la degradación en cada caso serán distintos. En el caso de los materiales cerámicos oxídicos, los mecanismos estarán relacionados con la disolución o reducción del material, mientras que en el caso de los materiales no oxídicos el mecanismo principal será la oxidación de los mismos. La concentración de las especies agresivas es un parámetro fundamental en la cinética de reacción.

Un mecanismo de degradación común a materiales oxídicos y no oxídicos con base silicio es la volatilización de la sílice, que se encuentra en la estructura de unos o como capa superficial, producto de la oxidación, en los otros (11). Se sabe que la interacción de esa capa de SiO₂ con la atmósfera de combustión está directamente relacionada con la degradación de estos materiales (12). La sílice producida en estas reacciones se encuentra en estado sólido y puede reaccionar con el hidrógeno y el CO presentes en la atmósfera de combustión, formando SiO(g) que se volatiliza.



De igual manera, en las atmósferas que contengan vapor de agua, la capa de sílice puede reaccionar para formar oxihidróxidos o hidróxidos volátiles (13), por alguna de las siguientes reacciones:



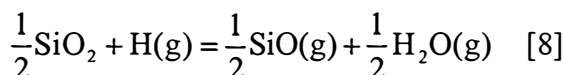
Hay varios trabajos (13-16) que estudian la termodinámica y la cinética de degradación de materiales no oxidicos de base silicio utilizados como componentes en motores de turbina, basada en la volatilización de la capa de sílice protectora, tanto por la reducción con CO ó H_2 , como por la volatilización en atmósferas de vapor de agua de la sílice en las formas hidratadas indicadas. En estos trabajos, se concluye que la descomposición de la SiO_2 está gobernada por la acción del vapor de agua en atmósferas de combustión poco enriquecidas mientras que la acción reductora del H_2 , gobierna la degradación en atmósferas ricas en combustible. Las altas presiones (6-10 atm) y las velocidades elevadas de los gases (18-24 m/s) favorecen la volatilización de la sílice. Aunque en esos trabajos se asegura que la volatilización por efecto del vapor de agua ocurre a bajas temperaturas, no se han presentado muestras evidentes de dicha degradación por debajo de los 1000°C. Además, las altas presiones y velocidades de los gases que se dan en los motores de turbina están muy alejados de las condiciones que se dan en las calderas de combustión domésticas o en las cámaras de combustión, donde han sido ensayados los quemadores cerámicos que se estudian en esta memoria. Por lo tanto, se puede afirmar que este mecanismo no será importante en la degradación de los quemadores de cordierita.

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, Lannuti (17,18) estudió ampliamente la combustión en quemadores cerámicos y realizó estudios cinéticos en distintos materiales (SiO_2 , CrO_2 , $LaCrO_3$ y $ZrSiO_4$) sometidos a atmósferas simuladas de combustión. De sus trabajos, cabe destacar los resultados obtenidos para la degradación de la sílice, realizados a 1400°C en aire, utilizando una mezcla de 5% de H_2 y 95% N_2 , para simular el contenido en H_2 en la combustión de un gas típico usado en calderas y, también, una mezcla de este gas con vapor de agua. Observó que la superficie de la muestra presentaba signos de corrosión solamente para el caso del ensayo en la mezcla H_2/N_2 seca. La presencia de vapor de agua no sólo no aumentaba la corrosión, sino que la evitaba.

De todo lo expuesto anteriormente, se puede decir, pues, que en el caso de las calderas domésticas, el efecto corrosivo del hidrógeno será superior al del vapor de agua.

La reducción de materiales refractarios con base oxidica había sido estudiada con anterioridad, particularmente en aplicaciones como la producción de hidrógeno por la pirólisis de gas natural (19,20) o la gasificación del carbón (21). Las perdidas de masa observadas se atribuyeron, tanto a la presencia de especies reductoras, tradicionalmente presentes en la combustión, como el CO o el carbón, como al hidrógeno (19,21,22,23). Lannuti, sin embargo, va más allá y propone, basándose en los trabajos de degradación de materiales como el TiO_2

(24), la ZrO_2 (25), el UO_{2+x} (26) y vidrio Pyrex (27), que la corrosión de los materiales en la atmósfera de combustión es debida al hidrógeno monoatómico. Esta hipótesis la soporta tanto con trabajos experimentales de degradación como con cálculos termodinámicos (18). A continuación, se va a desarrollar el cálculo termodinámico realizado por Lannuti para la degradación de la sílice. La posible reducción de la sílice, independientemente de su estado cristalino o vítreo (21), por los gases presentes en la combustión está dada por las reacciones [1] y [2] y por la asociada al hidrógeno monoatómico que se muestra a continuación:



En la Figura 1 se representa la energía libre de Gibbs de las tres reacciones, siendo la reacción de descomposición de la sílice en hidrógeno monoatómico la que se produce de forma exotérmica a la temperatura más baja, por lo que será la reacción más favorable. Los cálculos termodinámicos, relacionados con la energía libre, se realizaron usando el programa de cálculo Outokumpu HSC Chemistry (Versión 1.10) (28). El HSC ofrece una base de datos extensa que contiene los datos de entalpía (H), entropía (S) y calor específico (C) para compuestos químicos.

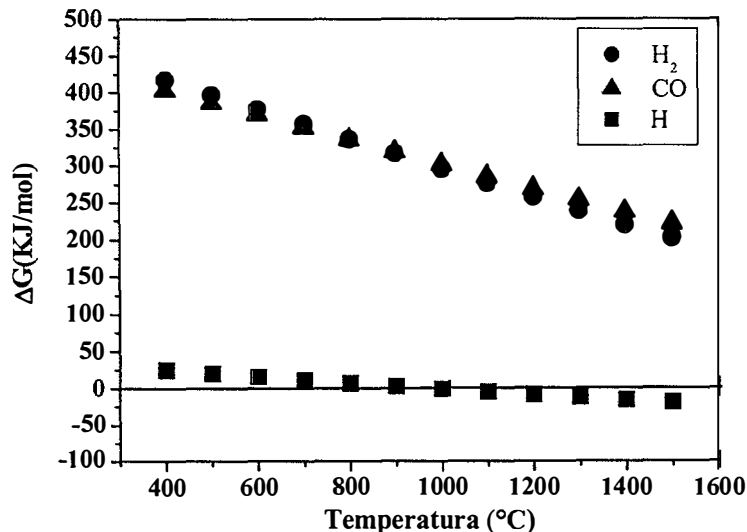


Fig. 1: Energía libre de Gibbs en función de la temperatura asociada a la descomposición de la sílice según las reacciones [1], [2] y [8].

Suponiendo que en cada una de las tres reacciones anteriores, la sílice es reducida única y exclusivamente por la especie corrosiva asociada a la reacción, y que la presión parcial de SiO gas es igual a la presión parcial de agua o de CO_2 , según el caso, las constantes de equilibrio de las reacciones [1], [2] y [8] vendrán expresadas respectivamente por :

$$K' = \frac{(P_{SiO}) \cdot (P_{H_2O})}{P_{H_2}} = \frac{(P_{SiO})^2}{P_{H_2}} \quad [9]$$

$$K'' = \frac{(P_{SiO}) \cdot (P_{CO_2})}{P_{CO}} = \frac{(P_{SiO})^2}{P_{CO}} \quad [10]$$

$$K = \frac{(P_{SiO})^{\frac{1}{2}} \cdot (P_{H_2O})^{\frac{1}{2}}}{P_H} = \frac{P_{SiO}}{P_H} \quad [11]$$

Despejando de estas expresiones, se obtiene la presión parcial de SiO en función de la presión parcial de especie la reductora.

$$P_{SiO} = \sqrt{K' \cdot P_{H_2}} \quad [12]$$

$$P_{SiO} = \sqrt{K'' \cdot P_{CO}} \quad [13]$$

$$P_{SiO} = K \cdot P_H \quad [14]$$

Utilizando los valores de las constantes de equilibrio calculados con el programa HSC, que están reflejados en la Tabla I, y suponiendo 1 atmósfera de presión parcial para cada una de esas especies, se puede calcular la presión parcial de SiO gas en equilibrio a cada temperatura. Los resultados de este cálculo se pueden apreciar en la Figura 2.

Tabla I: Valores de las constantes K, K' y K'' obtenidas para distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	K (reducción por H)	K'(reducción por H ₂)	K''(reducción por CO)
400	$1,19 \times 10^{-1}$	$4,41 \times 10^{-33}$	$5,42 \times 10^{-32}$
500	$4,53 \times 10^{-2}$	$1,71 \times 10^{-27}$	$8,80 \times 10^{-27}$
600	$1,23 \times 10^{-1}$	$3,32 \times 10^{-23}$	$8,92 \times 10^{-23}$
700	$2,65 \times 10^{-1}$	$8,23 \times 10^{-20}$	$1,33 \times 10^{-19}$
800	$4,84 \times 10^{-1}$	$4,63 \times 10^{-17}$	$5,01 \times 10^{-17}$
900	$7,87 \times 10^{-1}$	$8,64 \times 10^{-15}$	$6,76 \times 10^{-15}$
1000	1,17	$6,98 \times 10^{-13}$	$4,18 \times 10^{-13}$
1100	1,62	$2,93 \times 10^{-11}$	$1,40 \times 10^{-11}$
1200	2,13	$7,30 \times 10^{-10}$	$2,90 \times 10^{-10}$
1300	2,68	$1,20 \times 10^{-8}$	$4,05 \times 10^{-9}$
1400	3,27	$1,39 \times 10^{-7}$	$4,11 \times 10^{-8}$
1500	3,87	$1,21 \times 10^{-6}$	$3,19 \times 10^{-7}$

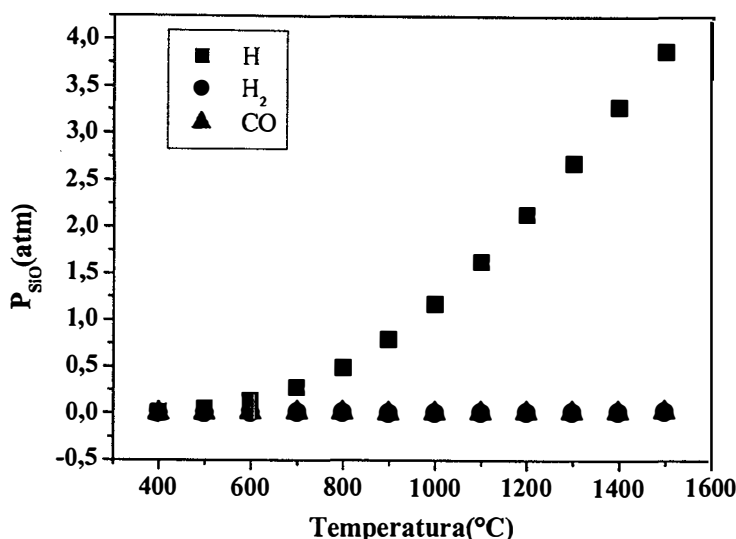


Fig. 2: Presiones parciales de SiO obtenidas con 1 atmósfera de H, H₂ y CO.

La Figura 2 demuestra que la capacidad de reducción de sílice es mucho mayor en el caso del hidrógeno monoatómico. Para apreciar mejor la superior habilidad reductora del hidrógeno monoatómico, se puede comparar la concentración de hidrógeno que produce la misma presión parcial de SiO gas que una presión parcial de 1 atm de las otras dos especies. Despejando de las expresiones [12], [13] y [14] se obtiene la presión parcial de hidrógeno monoatómico a través de las constantes de reacción, según las expresiones:

$$P_H = \frac{\sqrt{K'}}{K} \quad [15]$$

$$P_H = \frac{\sqrt{K''}}{K} \quad [16]$$

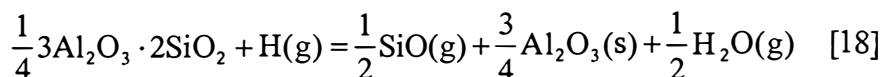
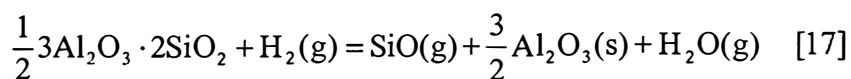
Sustituyendo los correspondientes valores de las constantes de equilibrio a la temperatura de 900°C (Tabla I), que es la temperatura a la que aproximadamente se encuentra la superficie de combustión del quemador, se obtiene:

$$P_H = \frac{\sqrt{K'}}{K} = \frac{\sqrt{8,64 \times 10^{-15}}}{7,87 \times 10^{-1}} = 1,18 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

$$P_H = \frac{\sqrt{K''}}{K} = \frac{\sqrt{6,76 \times 10^{-15}}}{7,87 \times 10^{-1}} = 1,04 \times 10^{-7} \text{ atm}$$

Es decir, que una atmósfera con una presión parcial de H₂ ó CO de una atmósfera tienen la misma capacidad reductora que 1×10^{-7} atm de H.

Por supuesto, la presión parcial de SiO depende del material. Lannuti también propuso que la reducción de mullita en ambientes de hidrógeno diatómico y monoatómico, se producía según las reacciones:



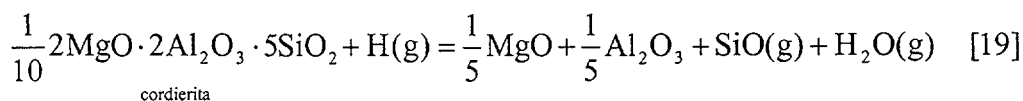
En este caso, las presiones parciales de SiO (g) que se obtienen, para las mismas concentraciones de H₂, CO y H, son menores que en el caso de la sílice. Esto indica que la mullita sería más estable que la sílice en ese tipo de atmósferas (18).

Este trabajo revela al hidrógeno monoatómico como la especie más agresiva a tener en cuenta en el estudio de la degradación de los quemadores de cordierita, ya que, incluso pequeñas concentraciones de esa especie, pueden producir la reducción. A continuación, se estudiará como afectan estas especies reductoras al material de cordierita del que están fabricados los quemadores, haciendo especial hincapié en el efecto del hidrógeno monoatómico.

5.3 Mecanismos de Degradación de los Quemadores Cerámicos de Cordierita.

5.3.1 Cálculos termodinámicos

La pérdida de sílice observada en el Capítulo 4 puede estar asociada a la descomposición tanto de la fase vítrea como de la cordierita. Como se ha visto anteriormente, los materiales que contienen fases de sílice tienen una pobre estabilidad termodinámica en ambientes reductores y, por lo tanto, estas especies sufrirán los ambientes reductores que se producen en la zona de combustión. En el apartado anterior se vio que el hidrógeno monoatómico es la especie más agresiva de las presentes en los ambientes de combustión. Siguiendo un desarrollo similar a la reacción de descomposición de la sílice en hidrógeno, podemos plantear la siguiente reacción de descomposición de la cordierita:



En la Figura 3 está representada la energía libre de Gibbs de la reacción anterior a diferentes temperaturas calculada, como en los casos anteriores, con el programa HSC, para 1mol de hidrógeno monoatómico. A la temperatura en la que la energía libre de Gibbs es negativa la reacción comenzaría a ser espontánea, lo que ocurre a partir de los 1100°C. Esta temperatura está 200 °C por encima de la temperatura media que alcanza la superficie de combustión de los quemadores (29)

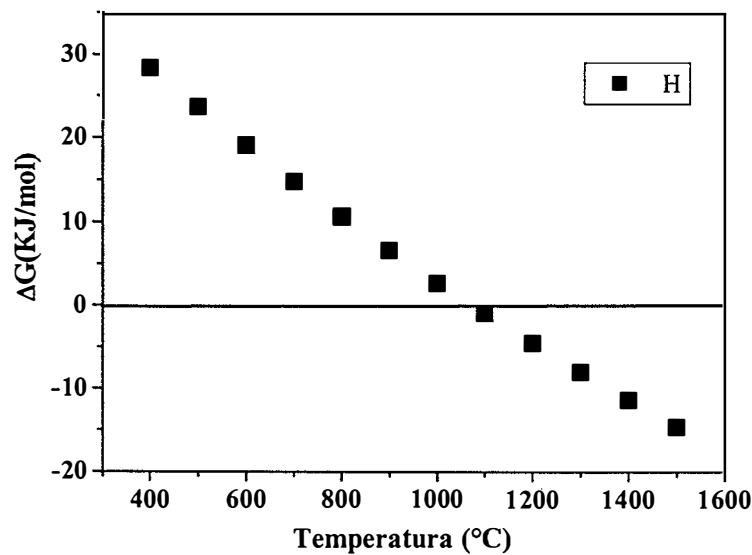
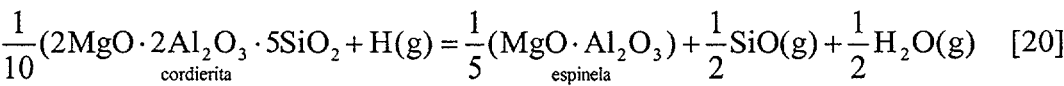
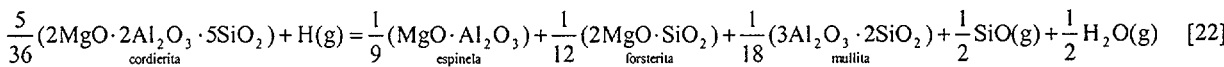
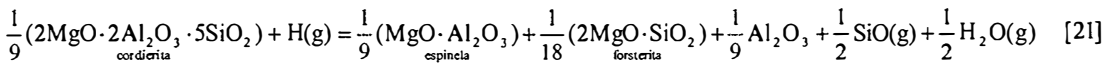


Fig 3: Energía libre de Gibss en función de la temperatura asociada a la reacción [19].

La reacción [19] es la más simple para la descomposición de la cordierita en hidrógeno monoatómico, pero, si se tiene en cuenta las fases que se detectaban mediante el análisis de difracción de rayos X de las zonas degradadas(espinela y forsterita), se debe plantear la descomposición de cordierita para dar SiO gas y espinela, como se aprecia en la reacción [20]:



aunque, también, se puede plantear una reacción para que en los productos aparezca la fase forsterita. La aparición de esta fase conlleva la presencia de alúmina o mullita en los productos, para ajustar la reacción.



Si se representa la energía libre de estas tres reacciones, considerando un mol de H monoatómico (Figura 4), se observa como se hace negativa a los 900°C. Estas reacciones son más favorables a todas las temperaturas que la descomposición de la cordierita en Al_2O_3 y MgO (reacción [19]). Esta temperatura es a la que está sometida la zona de combustión de los quemadores, lo que revela que las reacciones anteriores se pueden producir de forma espontánea. En estas reacciones se puede observar como la cantidad de SiO (g) que se produce es la misma en los tres casos para cantidades de cordierita muy similares. Teniendo en cuenta que la cantidad de forsterita detectada por difracción de rayos X y la calculada a partir de las composiciones obtenidas por análisis EDS es muy pequeña (Capítulo 4), podemos asumir que la reacción que domina la degradación de la cordierita es la reacción [20], considerando sólo la formación de espinela, que coincide con el componente de degradación mayoritario detectado en la superficie de combustión. La descomposición de cordierita en espinela y SiO se tomará como la reacción dominante en la descomposición de la cordierita.

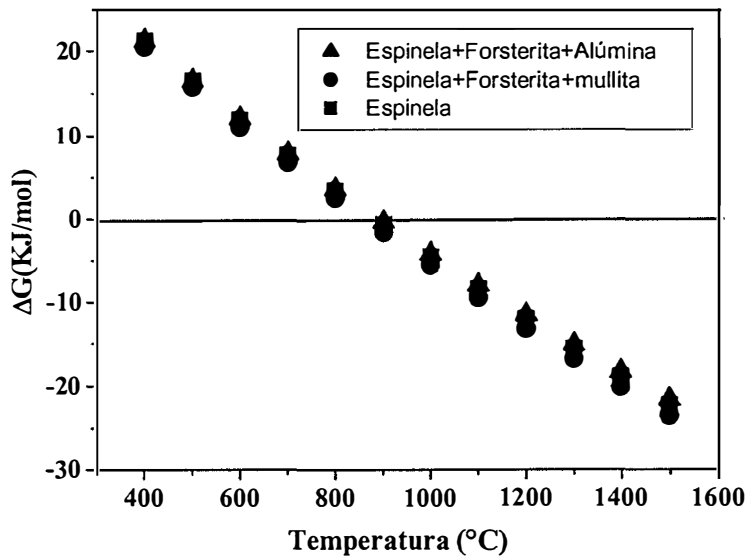


Fig. 4: Energía libre de Gibbs asociada a la descomposición de la cordierita por 1 mol de H monoatómico según las reacciones [20], [21] y [22].

Por otra parte, las siguientes reacciones expresan la descomposición de cordierita en espinela y SiO gas con hidrógeno molecular y CO, ambos presentes en la atmósfera de la combustión.

$$\frac{1}{5}(2\text{MgO} \cdot \underset{\text{cordierita}}{2\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 5\text{SiO}_2) + \text{H}_2(\text{g}) = \frac{2}{5}(\underset{\text{espinela}}{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}) + \text{SiO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad [23]$$

$$\frac{1}{5}(2\text{MgO} \cdot \underset{\text{cordierita}}{2\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 5\text{SiO}_2) + \text{CO}(\text{g}) = \frac{2}{5}(\underset{\text{espinela}}{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}) + \text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \quad [24]$$

Las energías de libres de estas reacciones vuelven a mostrar (Figura 5) que la reacción más favorable a la temperatura de trabajo de los quemadores es la descomposición de la cordierita por el hidrógeno monoatómico.

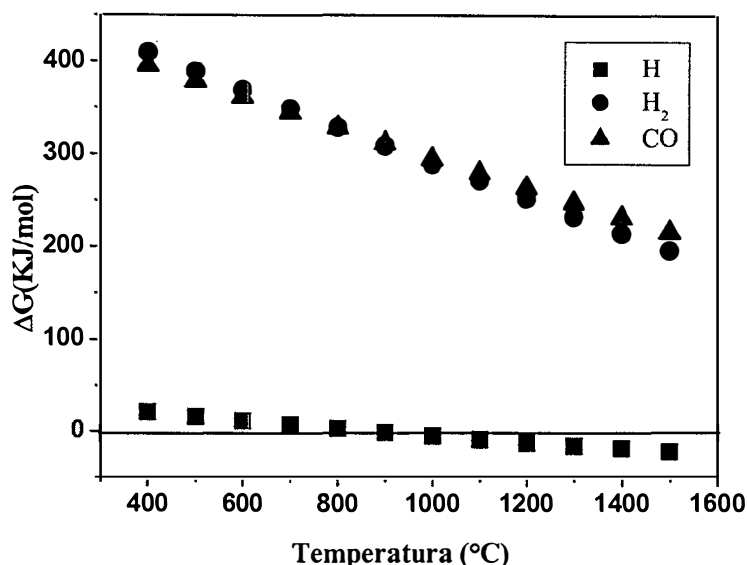


Fig 5: Energía libre de reacción a distintas temperaturas para la descomposición de cordierita por 1 mol de H, H₂ y CO según las reacciones [20], [23] y [24].

Se pueden calcular las presiones parciales de SiO (g) que se generan con estos tres gases, siguiendo la deducción similar a la realizada en el apartado 5.2. La presión parcial de SiO se calcula para cada una de las reacciones, suponiendo que la presión parcial de SiO es igual que la del vapor de H₂O, en los casos de reducción con hidrógeno, o igual a la presión parcial de CO, en el caso de reducción con CO. De esta forma, la presión parcial de SiO puede calcularse, conociendo las presiones parciales de las especies reductoras, mediante las siguientes expresiones:

$$P_{SiO} = K \cdot P_H \quad [25]$$

$$P_{\text{SiO}} = \sqrt{K' \cdot P_{\text{H}_2}} \quad [26]$$

$$P_{SiO} = \sqrt{K'' \cdot P_{CO}} \quad [27]$$

donde K , K' y K'' son las constantes de equilibrio de las reacciones [20], [23] y [24], respectivamente. Los valores de esas constantes a diferentes temperaturas están reflejados en la Tabla II, y en la Figura 6 están representadas las presiones parciales de SiO gas que se obtienen al reducir cordierita, ecuaciones [25], [26] y [27], considerando una presión parcial de 1 atm de las tres especies reductoras, para dar espinela y SiO gas. La presión parcial de SiO gas que se produce con el H monoatómico es mucho mayor que con las otras dos especies, para el rango de temperaturas de trabajo del quemador.

Tabla II: Valores de las constantes K , K' y K'' de las reacciones [20], [23] y [24] obtenidas para distintas temperaturas.

Temperatura (°C)	K (reducción por H)	K' (reducción por H_2)	K'' (reducción por CO)
400	$2,21 \times 10^{-1}$	$1,52 \times 10^{-32}$	$1,86 \times 10^{-31}$
500	$7,64 \times 10^{-1}$	$4,84 \times 10^{-27}$	$2,50 \times 10^{-26}$
600	$1,93 \times 10^{-1}$	$8,16 \times 10^{-23}$	$2,19 \times 10^{-22}$
700	$3,92 \times 10^{-1}$	$1,80 \times 10^{-19}$	$2,92 \times 10^{-19}$
800	$6,85 \times 10^{-1}$	$9,25 \times 10^{-17}$	$1,00 \times 10^{-16}$
900	1,07	$1,60 \times 10^{-14}$	$1,25 \times 10^{-14}$
1000	1,54	$1,21 \times 10^{-12}$	$7,27 \times 10^{-13}$
1100	2,08	$4,82 \times 10^{-11}$	$2,31 \times 10^{-11}$
1200	2,67	$1,15 \times 10^{-9}$	$4,56 \times 10^{-10}$
1300	3,29	$1,80 \times 10^{-8}$	$6,10 \times 10^{-9}$
1400	3,93	$2,02 \times 10^{-7}$	$5,96 \times 10^{-8}$
1500	4,58	$1,70 \times 10^{-6}$	$4,47 \times 10^{-7}$

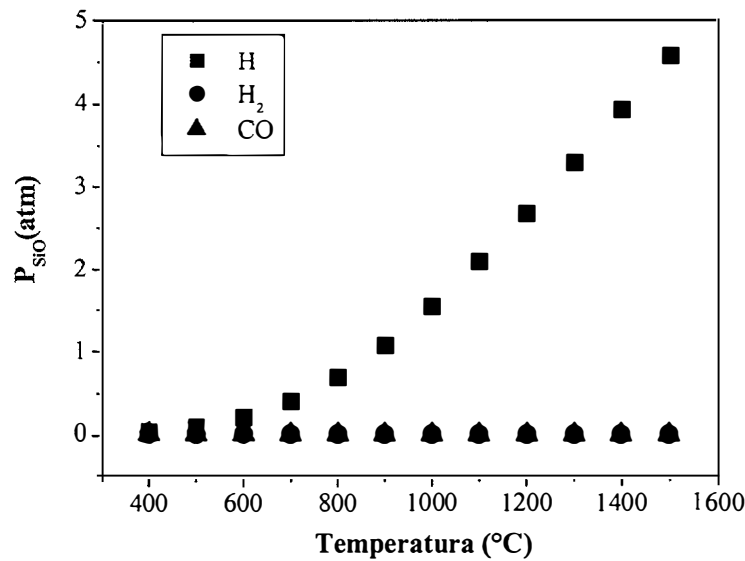


Fig. 6: Presiones parciales de SiO obtenidas de las reacciones de descomposición de la cordierita según las ecuaciones [25], [26] y [27] en 1 atmósfera de H, H_2 y CO, respectivamente.

Como se discutió en el apartado anterior, la reducción de la sílice con 1 atm de H₂ molecular generaba una presión parcial de SiO a 900°C equivalente a la que se obtenía con 10⁻⁷ atm de H monoatómico. Se puede hacer un cálculo similar para el caso de la reducción de cordierita por las tres especies anteriores:

$$P_H = \frac{\sqrt{K' \cdot P_{H_2}}}{K} \quad [28]$$

$$P_H = \frac{\sqrt{K'' \cdot P_{CO}}}{K} \quad [29]$$

Si suponemos una presión parcial de H₂ y de CO de 1 atm, estas especies tienen un poder reductor de la cordierita, a 900°C, igual que presiones parciales de H monoatómico de 1,18×10⁻⁷ y 1,04×10⁻⁷ atm, respectivamente.

En el Capítulo 2, se reseñó la diversidad de trabajos que modelizan la combustión considerando diversos parámetros característicos de la misma, como puede ser la temperatura del quemador, la concentración de NO, H₂O, CO₂, CO etc. y, también la concentración de especies minoritarias como H monoatómico, O y OH. Los valores que se citan para el hidrógeno monoatómico se encuentra entre 10⁻⁸ a 10⁻⁴ atm (17,30a,30b) en la superficie de los quemadores, y también muestran como, utilizando otras aproximaciones, esos radicales pueden penetrar hasta ~200 μm dentro del quemador. Teniendo en cuenta los cálculos termodinámicos realizados anteriormente, las presiones parciales encontradas de H monoatómico le revelan como la especie reductora más importante, ya que las presiones parciales que se obtienen para el CO (0,025 atm) (30) y el H₂ (0,05 atm) (13,17) en una combustión, darían lugar a una reducción de la cordierita y la sílice menos significativa. Considerando una presión parcial de hidrógeno monoatómico de 10⁻⁴ atm se pueden comparar las presiones parciales de SiO que se obtendrían a diferentes temperaturas, asociadas a la reducción de la sílice (reacción [8]) y de la cordierita (reacción [20]), como se representa en la Figura 7.

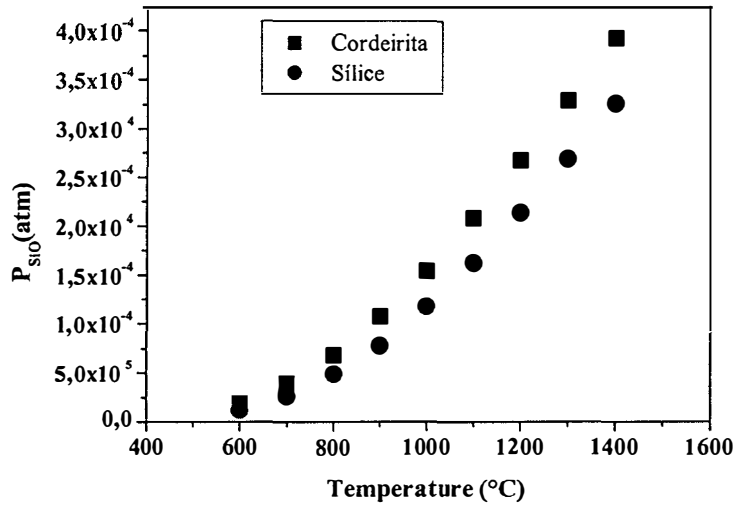


Fig. 7: Presión parcial de SiO que se obtiene de la reducción de sílice (reacción [8]) y cordierita (reacción [20]) en una presión parcial de H monoatómico de 10^{-4} atm.

La presión parcial de SiO que se obtiene al reducir la cordierita es superior a la que se obtiene para la sílice. Por otro lado, comparando estos resultados con los obtenidos por Lannuti para la reducción de la mullita, (18) se puede aseverar que la cordierita es un material más inestable que la mullita en los ambientes de combustión. La explicación de este comportamiento estaría relacionada con la mayor estabilidad general de la mullita a altas temperaturas, además la estructura de anillos de la cordierita (31) puede constituir una vía de acceso rápido para la penetración del H.

Con los resultados obtenidos, se puede realizar una estimación de la cinética de degradación de estos quemadores. En el trabajo de Lannuti (18) se propone que la reducción de la sílice esta controlada por un mecanismo de difusión del SiO a través de la capa gaseosa limítrofe (12), ya que los productos de la reducción de la sílice son gaseosos. En esta situación, el flujo de gases que se está vaporizando a través de la capa limítrofe gaseosa, de espesor δ , está dado por la expresión general para la difusión de especies debida a un gradiente de concentración ΔC :

$$J_{\text{SiO}_2} = J_{\text{SiO}} = -\frac{D}{\delta} \Delta C \quad [30]$$

donde J se refiere al flujo de material, D es el coeficiente de difusión y la especie que se difunde es el SiO. La concentración, en unidades de masa por volumen, se puede expresar, a través de la ecuación de los gases ideales como

$$C = \frac{n \cdot M_{\text{SiO}}}{V} = \frac{P_{\text{SiO}} \cdot M_{\text{SiO}}}{RT} \quad [31]$$

donde M_{SiO} es la masa molecular del SiO. Teniendo en cuenta que el signo negativo en la ecuación [30] se refiere a la dirección de difusión y que el cociente D/δ se denomina coeficiente de transferencia de masa, h_{SiO} , la expresión del flujo de material adopta la forma:

$$J_{SiO_2} = J_{SiO} = \frac{h_{SiO} \cdot P_{SiO} \cdot M_{SiO}}{RT} \quad [32]$$

P_{SiO} es la presión parcial de SiO en la superficie de reacción. El cálculo de h_{SiO} suele hacerse a partir de cálculos cinéticos, determinado cuanto material se ha perdido en un tiempo determinado a una temperatura dada. Una experiencia de este tipo fue realizada por Tso y col.(21), en la que sometían a distintos vidrios y mullita a una presión de una atmósfera de H_2 puro, a diferentes temperaturas, y comprobaron que la pérdida de masa de las muestras era mayor para el vidrio puro de sílice que para otros vidrios con Al_2O_3 , y mucho mayor que la pérdida de masa de la mullita. De los resultados con el vidrio de sílice pura, se puede sacar la relación de pérdida de masa, extrapolando los resultados que ellos obtienen a temperaturas entre 1660 y 1500°C hasta la temperatura de 900°C, que es típica en la superficie radiante de los quemadores. El resultado de esta extrapolación da un J_{SiO} del orden de 3×10^{-4} mg/cm² h. Este dato se puede utilizar para despejar h_{SiO} de la expresión [32], teniendo en cuenta que la presión parcial de SiO para esa temperatura, cuando la sílice se reduce por una presión de 1 atm de H_2 gas es de $\sim 1 \times 10^{-7}$ atm. Haciendo estos cálculos se obtiene un $h_{SiO} = 6560$ cm/h. Este dato se puede utilizar para calcular cuál sería el régimen de extracción de SiO de la cordierita por hidrógeno monoatómico, teniendo en cuenta que se está haciendo una aproximación y que la concentración de hidrógeno monoatómico en la atmósfera de combustión varía entre los 10^{-4} y los 10^{-8} atm. Para el cálculo de la cinética de degradación, se puede considerar una presión parcial de hidrógeno 10^{-7} atm, ligeramente superior a la mínima porque su concentración decrece muy rápidamente desde la zona superior del quemador hacia el interior (30a). La presión parcial de SiO calculada para la reducción de la cordierita con esta presión parcial de H es aproximadamente 10^{-7} atm. Introduciendo este dato en la ecuación [32] se obtiene un flujo de vaporización de SiO y, por lo tanto, de SiO_2 de $\sim 3 \times 10^{-4}$ mg/cm²·h. Esta relación de pérdida de masa se puede utilizar para hacer una estimación grosera de la vida media de los quemadores cerámicos. Para esto, hay que definir un parámetro que determine el fin de la vida útil de la placa. Este puede ser la ocurrencia del fenómeno denominado explosión de retroceso de llama, algunas veces detectado en los primeros quemadores. Este fenómeno ocurre cuando la llama no puede estabilizarse dentro de los canales del quemador y retrocede hasta llegar a la parte inferior del mismo, donde explota al entrar en contacto con la corriente ascendente

de la mezcla combustible. La ocurrencia de este fenómeno está relacionada con el diámetro de los canales por los que circula el gas.

Como se recordará del Capítulo 2, las placas tipo I se desecharon porque sufrían el fenómeno de retroceso de llama cuando eran sometidas a ensayos de larga duración a la temperatura máxima de trabajo. Estas placas tenían un diámetro de agujero de 1,35 mm. Este tamaño de agujero puede, pues, establecerse como diámetro límite para el cálculo de la vida de trabajo útil de las placas II y III. El H gas irá reduciendo el material de cordierita, eliminado SiO gas como resultado de la descomposición del componente SiO₂ de la misma. Esto significa que el canal aumentará su diámetro efectivo de forma progresiva, hasta que la llama no se pueda establecer en la zona del canal cerca de la superficie y penetre hacia el interior del canal. Al penetrar, la llama calienta el material reduciendo la diferencia de temperatura entre la zona inferior y superior de la placa. El proceso así descrito podría darse por concluido cuando todo el canal tuviese el diámetro que se ha considerado como límite. La condición así descrita es muy conservadora, ya que en algún momento previo a aquel estado, el gradiente térmico presente en la placa no será suficiente como para mantener la combustión en la placa y la llama penetrará hacia la corriente de la mezcla de gases. Por lo tanto, puede establecerse como aproximación que el límite de penetración de la masa es hasta que alcanza la mitad del quemador.

Este proceso, del cual puede verse un esquema en la Figura 8, supone una pérdida de masa de SiO₂ que esta relacionada con el volumen de material que se descompone, su densidad y la cantidad de SiO₂ presente en ese material. El volumen de material que se debe descomponer para que los canales pasen de un diámetro (d_0) de 1,29 mm y 1,03 mm en las placas II y III, respectivamente, a un diámetro (d_f) de 1,35 mm hasta la mitad del canal, es de $0,935 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ en el caso de la placa II y $4,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ para la placa III. La densidad del material de la placa II era $\sim 1 \text{ g/cm}^3$, y la de la placa III $\sim 0,9 \text{ g/cm}^3$, lo implica que la masa de cordierita que se ha de degradar es $0,935 \times 10^{-3} \text{ gr}$ en el caso de la placa II y $4,05 \times 10^{-3} \text{ gr}$ en la placa III. La cantidad de SiO₂ que hay en la cordierita es $\approx 50\%$ en peso, por lo que la cantidad total de masa volatilizada será $0,47 \times 10^{-3} \text{ gr}$ en la placa II y $2 \times 10^{-3} \text{ gr}$ en la placa III. Hay que hacer notar que todos estos cálculos se han realizado con un canal, suponiendo que todos los canales de la placa siguen la misma cinética de degradación. También ha de tenerse en cuenta la superficie interior de la zona que se va a degradar del canal. Esta superficie es aproximadamente $0,3 \text{ cm}^2$. Con todos estos supuestos y utilizando el dato del flujo de volatilización deducido para una presión parcial de H monoatómico de 10^{-7} atm (3×10^{-4}

mg/cm² h), puede estimarse un tiempo de vida de ≈ 5200 h para las placas II y 22200 h para las placas III. Este resultado estaría de acuerdo con los resultados obtenidos experimentalmente, según los cuales ambos tipos de placas funcionaron hasta el máximo tiempo de ensayo empleado, ≈ 3000 h.

Las horas calculadas son solo estimaciones hechas a partir de cálculos cinéticos para un material distinto a la cordierita. De la misma forma, no se han tenido en cuenta la presencia de otras especies como el H₂O, que retrasaría la cinética de la reducción de la sílice desplazando el equilibrio hacia la izquierda. No obstante, los resultados obtenidos estarían conformes con las observaciones experimentales, en cuanto a que la placa III se comporta mejor que la placa II.

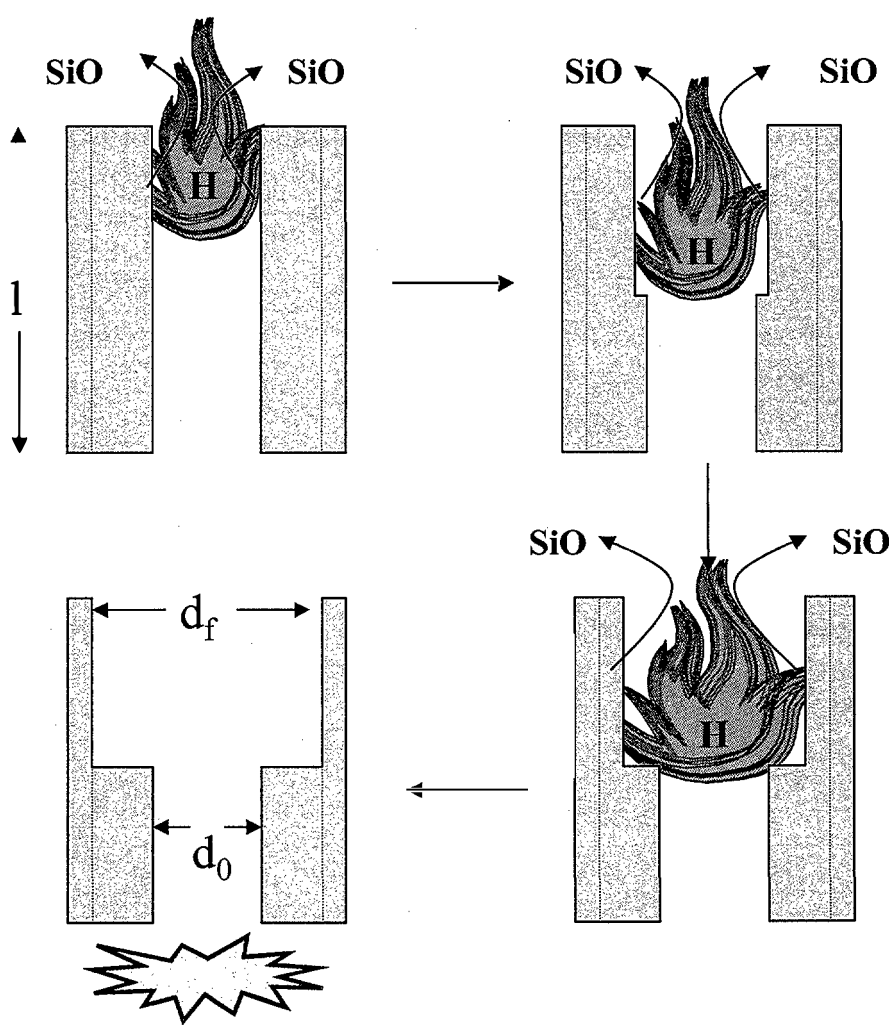


Fig. 8: Esquema de la degradación asociada a un canal.

Aparte de los cálculos cinéticos aproximados, lo que sí puede asegurarse es que el proceso por el cual las placas cerámicas de cordierita y otros silicatos se degradan, en las

atmósferas de combustión en modo radiante, es un proceso de reducción en el cual se volatiliza la sílice.

5.3.2 Espectroscopía Mössbauer en Placas Tratadas

En el capítulo anterior se vio que el análisis por espectroscopía Mössbauer mostraba que en la placa envejecida había habido un cambio del estado de oxidación de algunas especies de Fe, produciéndose además un aumento progresivo de la relación $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ con la proximidad de la muestra a la superficie de combustión. Estos resultados están en acuerdo con la hipótesis expuesta en el apartado anterior que sugiere que las reacciones de reducción, que posiblemente tienen lugar en la placa durante la combustión, son las responsables del proceso de degradación del material. Para poder correlacionar las condiciones de combustión con las fases de Fe formadas en la placa, se tomaron sendas muestras de la zona inferior sin degradar de la placa II, la misma utilizada en el análisis por espectroscopía Mössbauer (Capítulo 4), y se sometieron a dos ensayos térmicos diferentes, uno en condiciones oxidantes y otro en condiciones reductoras. El tratamiento oxidante consistió en calentar la muestra, en aire, a 1000°C durante 144 h, mientras que el tratamiento reductor se realizó a 1000°C durante 8 h, en atmósfera de N_2 , en un horno de grafito y utilizando un portamuestras de grafito. Ambos tratamientos se realizaron a la misma velocidad de calentamiento y enfriamiento (20°C/min). El color de las muestras tratadas varió, siendo amarillo para la muestra oxidada y gris para la muestra reducida, no detectándose por análisis de difracción de rayos X ningún cambio de fases respecto a la muestra original.

El espectro de la muestra tratada (Figura 9 y Tabla III) en aire pone de manifiesto que el área relativa del doblete asociado a Fe^{2+} sólo disminuyó en $\approx 12\%$, indicando que las especies ferrosas presentes en la muestra no se oxidan fácilmente. El aumento paralelo del doblete de Fe^{3+} sugiere además que las especies férricas formadas permanecen en la estructura de la red silicoaluminosa. La alta eficiencia del tratamiento reductor llevado a cabo queda claramente reflejada en el correspondiente espectro Mössbauer (Fig. 9) que muestra un considerable aumento del área relativa del doblete ferroso B (Tablas I del Capítulo 4 y III de este) y la aparición del típico sextete de $\alpha\text{-Fe}$. Esto demuestra que el tratamiento es capaz de reducir a Fe^{2+} y Fe^0 una proporción importante del Fe^{3+} presente en la muestra de partida. La comparación del espectro correspondiente a la muestra sometida al tratamiento reductor con el de la tomada en la zona más próxima a la superficie del quemador (B1) muestra que la

relación A_A/A_B es la misma (Tablas I y III) y que el área relativa del sextete de α -Fe presente en el espectro de la muestra reducida (22%) es prácticamente igual a la del sextete de hematita identificado en B1 (17%).

Los resultados obtenidos indican que los iones ferrosos/férricos existentes en la red sílicoaluminosa pueden ser oxidados/reducidos mediante el tratamiento oxidante/reductor llevado a cabo permaneciendo en posiciones estructurales equivalentes a las que ocupaban antes del tratamiento oxidante/reductor (32). La reducción de los iones férricos en la red tiene lugar en cuantía similar tanto en la zona del quemador próxima a la superficie de combustión como por efecto del tratamiento reductor. La reducción a hierro metálico observada en la muestra tratada en condiciones reductoras puede deberse a la reducción de los óxidos férricos contenidos en la muestra (Ver Tabla I del Capítulo 4: 17% sextete C más los óxidos férricos superparamagnéticos que posiblemente contribuyen al doblete A), puesto que a 1000°C y en ausencia de oxígeno el carbono del crisol de grafito puede oxidarse tomando el oxígeno necesario de los óxidos presentes en la muestra.

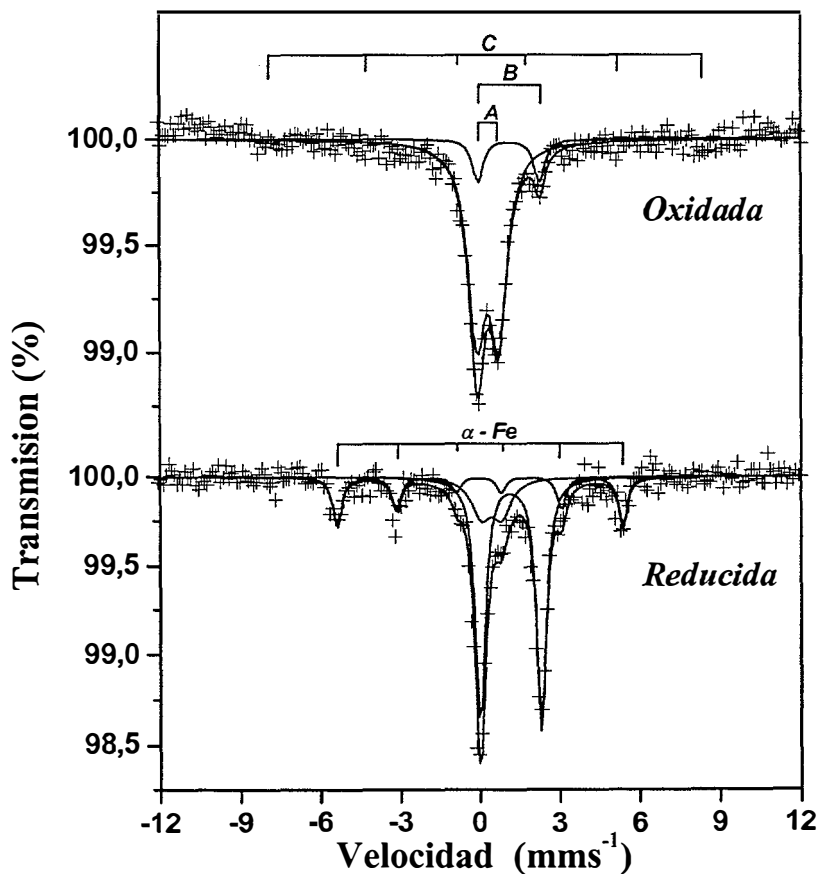


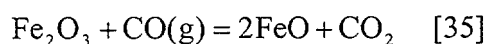
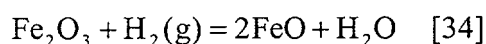
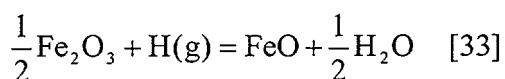
Fig. 9: Espectros Mössbauer obtenidos para las muestras envejecidas en condiciones oxidantes (superior) y reductoras (inferior).

Tabla III: Parámetros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras. δ = desplazamiento isomérico (relativo al α -Fe); Δ = desdoblamiento cuadrupolar; 2ε =Desplazamiento cuadrupolar; Γ = anchura de línea a media altura; A_{rel} = área espectral relativa; H = Campo magnético hiperfino; * No se incluyó el sextete C en el ajuste del espectro.

medida de sextete C en el ajuste del espectro.

	Oxidada	Reducida
Doblete A		
δ (mm s ⁻¹)	0,29±0,03	0,4±0,1
Δ (mm s ⁻¹)	0,83±0,03	0,8±0,1
Γ (mm s ⁻¹)	0,80±0,03	0,9±0,2
A_{rel}	0,87±0,06	0,17±0,07
Doblete B		
δ (mm s ⁻¹)	1,10±0,01	1,16±0,01
Δ (mm s ⁻¹)	2,32±0,09	2,32±0,01
Γ (mm s ⁻¹)	0,49±0,09	0,46±0,02
A_{rel}	0,13±0,03	0,61±0,05
Sextete C *		
H (T)	$\cong 51$ <0,07	
A_{rel}		
α-Fe		
δ (mm s ⁻¹)		-0,01±0,02
2ε (mm s ⁻¹)		0,03±0,03
Γ (mm s ⁻¹)		0,40±0,05
H (T)		33,5±0,1
A_{rel}		0,22±0,04
A_A/A_B	6,7	0,3

En las condiciones de combustión las especies que posiblemente reduce al Fe₂O₃ son el CO el H y el H₂, las mismas que reducían la sílice y la cordierita. En las reacciones [33], [34] y [35] se compara la reducción de Fe₂O₃ en atmósferas de H momoatómico H₂ y CO.



En la Figura 10 está representada la variación de energía libre de Gibbs con la temperatura de esas reacciones. Todas las reacciones son espontáneas en el rango de trabajo

de los quemadores. El H monoatómico vuelve a ser la especie más agresiva, lo que explicaría la reducción detectada en la zona superficial del quemador. En el Capítulo 2, se vio que también se había producido reducción de especies férricas en las zonas más interiores de la placa. Estas zonas presentaban una coloración marrón o rojiza y se encontraban a 1 mm de la superficie de combustión. Esta reducción podría ser debida al CO, que teniendo una capacidad reductora similar al H₂, se puede encontrar en concentraciones apreciables hasta el milímetro de profundidad hacia el interior de la placa (30).

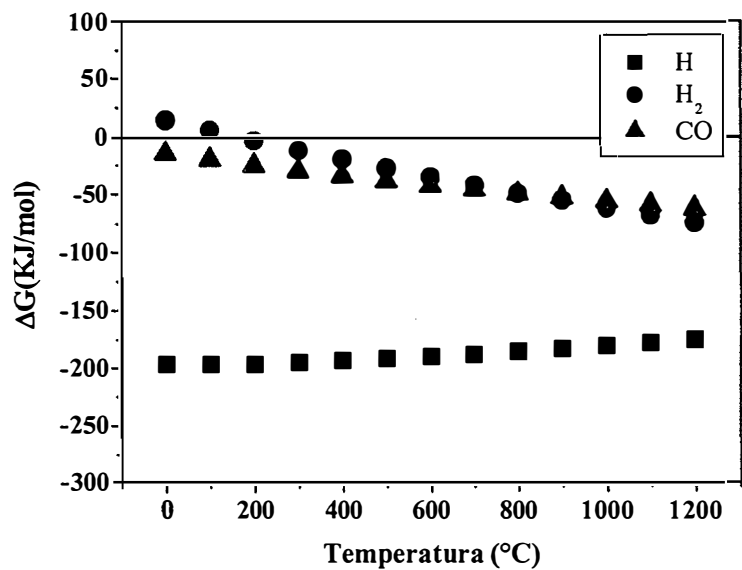


Fig 10: Energía libre de las reacciones de reducción del Fe₂O₃ en función de la temperatura.

Por lo tanto, este estudio no hace sino confirmar que el mecanismo principal de degradación de quemadores cerámicos de cordierita trabajando en modo radiante es la reducción de las especies que contienen SiO₂.

5.4 Referencias

1. K. G. Nickel, "Corrosion of Non-Oxide Ceramics", *Ceram. Inter.*, **23**, 127-133, (1995).
2. R. Bianco y N. Jacobson, "Corrosion of Cordierite Ceramics by Sodium Sulphate at 1000°C", *J. Mater. Sci.*, **24**, 2903-2910, (1989).
3. a) A. Negro, L. Montanaro, P. P. Demaestri, A. Giachello y A. Bachiorrini, "Interaction between some Oxides and Cordierite", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **12**, 493-498, (1993). b) L. Montanaro, A. Bachiorrini y A. Negro, "Deterioration of Cordierite Honeycomb Structure for Diesel Emission Control", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 129-134, (1994).
4. P. Scardi, N. Sartori, A. Giachello, P. P. Demaestri y F. Branda, "Influence of Calcium Oxide and Sodium Oxide on the Microstructure of Cordierite Catalyst Supports", *Ceram. Inter.*, **19**, 105-111, (1993).
5. P. Scardi, N. Sartori, A. Giachello, P.P. Demaestri, F. Branda, "Thermal Stability of Cordierite by Fe_2O_3 , ZnO and V_2O_5 ", *J. Eur. Ceram. Soc.* **13**, 275-282, (1994).
6. L. Montanaro, A. Bachiorrini, "Influence of Some Pollutants on the Durability of Cordierite Filters for Diesel Cars", *Ceram. Inter.*, **20**, 169-174, (1994).
7. A. Bachiorrini, "New Hypotheses on the Mechanism of the Deterioration of Cordierite Diesel Filters in the Presence of Metal Oxides", *Ceram. Inter.*, **22**, 73-77, (1996).
8. J. Takahashi, Y. Kawai y S. Shimada, "Hot Corrosion of Cordierite Ceramics by Na- and K- salts", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1121-1129, (1998).
9. L. Montanaro, "Durability of Ceramic Filters in the Presence of some Diesel Soot Oxidation Additives", *Ceram. Inter.*, **25**, 437-445, (1999).
10. S. Brooks y R. Morrell, "Dependence of Fracture Strength on Exposure of Modified Cordierite in an Oil-Fired Environment" *Environmental Degradation of High Temperature Materials*, **2**, 3/21-3/25, (1980).
11. N. J. Shaw y col. "Materials for Engine Applications Above 3000°F-An Overview", NASA Rept. No. TM-100169, NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH, 1987.
12. N. S. Jacobson, "Corrosion of Silicon-Based Ceramics in Combustion Environments", *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, [1, 3-28, (1993).

-
13. E. J. Opila, J. L. Smialek, R. C. Robinson, D. S. Fox y N. S. Jacobson, "SiC Recession Caused by SiO₂ Volatility under Combustion Conditions: II, Thermodynamics and Gaseous-Diffusion Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, [7, 1826-34, (1999).
 14. E. J. Opila, "Paralinear Oxidation of CVD SiC in Water Vapor", *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, [1, 197-205, (1997).
 15. R. C. Robinson, J. L. Smialek, "SiC Recession Caused by SiO₂ Volatility under Combustion Conditions: I, Experimental Results and Empirical Model", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, [7, 1817-25, (1999).
 16. E. J. Opila, "Variation of the Oxidation Rate of Silicon Carbide with Water-Vapor Pressure", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, [3, 625-36, (1999).
 17. J. L. Lannutti y R. A. Rapp, "Degradation of Radiant Ceramics Structures in Combustion Atmospheres", *GRI-report*, 92/0408, 1992.
 18. J. L. Lannutti y R. A. Rapp, "Degradation of Radiant Ceramics Structures in Combustion Atmospheres", *GRI-report*, 93/0435, 1994.
 19. R. E. Wright y H. I. Wolff, "Refractory Problems in Production of Hydrogen by Pyrolysis of Natural Gas", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **31**, [2, 31-38, (1947).
 20. M. S. Crowley, "Hydrogen-Silica Reactions in Refractories", *Ceram. Bull.* **46**, [7, 679-682, (1967).
 21. S. T. Tso y J. A. Pask, "Reaction of Silicate Glasses and Mullite with Hydrogen Gas", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65**, [8, 383-387, (1982).
 22. T. P. Herbell, D. R. Hull y A. Garg, "Hot Hydrogen Exposure Degradation of the Strength of Mullite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **81**, [4, 910-916, (1998).
 23. L. J. Trostel Jr., "Stability of Alumina and Zirconia in Hydrogen", *Ceram. Bull.*, **44**, [12, 950-952, (1965).
 24. E. M. Serwicka, *Crit. Rev. Surf. Sci.*, **1**, 27, (1990).
 25. K. O. Axelsson, K. E. Keck y B. Kasemo, *Appl. Surf. Sci.*, **25**, 217, (1986).
 26. J. Abrefah, D. F. Dooley y D. R. Olander, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1937, (1990).
 27. D. L. Baulch, J. F. Griffiths y R. Ritcher, *Combust. Flame*, **85**, (1991).
 28. "Outokumpu HSC Chemistry for Windows" Version 1.10. Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 1993.
 29. R. Marin y L. Díaz, "Modeling Operating Condition in CSH burners", Informe N° 47 del Proyecto Lifeburn, 2000.

30. a) P. H. Bouma, "Premixed Combustion on Ceramic Foam Burners", Informe N° 57 del Proyecto Lifeburn, 2001. b) M. D. Rumminger, "Numerical and Experimental Investigation of Heat Transfer and Pollutant Formation in Porous Direct-Fired Radiant Burners", Memoria de Tesis Doctoral, Universidad de California, Berkeley, 1996.
31. W. A. Deer, R. A. Howie y J. Zussman, "An Introduction to the Rock Forming Minerals" 2nd Edition, John Wiley and Sons. 1963.
32. M. Gracia, J. R. Gancedo, E. García, P. Miranzo and M. I. Osendi, "Mössbauer study of a cordierite burner". ICAME 2001, Oxford (UK), Abstract T7/8.



Conclusiones

Del desarrollo de esta memoria se pueden extraer las siguientes conclusiones globales:

- Las placas perforadas con composición de cordierita y diámetros de canal $< 1,3$ mm pueden trabajar como quemadores cerámicos radiantes durante al menos 3000 h sin que se produzcan cambios reseñables de las características de la combustión (emisiones, potencia, temperatura).
- El envejecimiento de las placas en condiciones de combustión radiante produce cambios microestructurales localizados en la zona adyacente a la superficie de combustión, que es de unas $200\text{ }\mu\text{m}$ para los tiempos máximos de funcionamiento ensayados (3000 h).
- Los cambios microestructurales detectados en dicha zona están asociados con una disminución del contenido promedio de SiO_2 en las placas, lo que produce la pérdida de la fase vítrea ligante y la descomposición de la fase cordierita, generando nuevas fases cristalinas compatibles con la nueva composición resultante.
- El avance del proceso de degradación de las placas se evidencia con dos propiedades fácilmente cuantificables, como son el módulo elástico y la tensión máxima de rotura. Ambas propiedades pueden ser utilizadas como parámetros representativos del estado de degradación de las placas, el cual no se evidencia con parámetros propios de la combustión.
- De entre todas las especies gaseosas producidas durante el proceso de combustión del gas natural en un quemador radiante, el hidrógeno monoatómico es la más agresiva para la cordierita. Esta especie reduce la cordierita formando espinela y SiO , que se escapa de la estructura. Se ha demostrado que la descomposición de la

cordierita por la presencia de H es termodinámicamente favorable, aunque el proceso es lento y muy localizado, lo que permite su uso durante tiempos significativos, en quemadores de gas.

Trabajo Futuro

El trabajo futuro de relacionado con está tesis estaría enfocado en distintos aspectos:

- Estudiar la posibilidad de depositar una capa de alta emisividad en la superficie de combustión del quemador para conseguir una mayor eficiencia en emisión de la radiación. Esto permitiría mejorar el rendimiento de la caldera en su conjunto y disminuiría la temperatura superficial de la placa radiante, lo significa una cinética de degradación menor y menor riesgo de que se produzcan explosiones por retroceso de llama.
- Estudiar con más detalle la cinética de degradación de los materiales de cordierita en las atmósferas de combustión, diseñando equipos que permitan generar concentraciones de hidrógeno monoatómico similares a las que se producen en la combustión y de esta forma analizar los flujos de evaporación/volatilización de la sílice en la cordierita.
- Con los resultados cinéticos de la degradación y teniendo en cuenta el diseño de las placas perforadas, calcular el tiempo de vida útil de este tipo de quemadores.
- Estudiar otras composiciones y diseños de los quemadores.

